

AUG 5 1932

Akademie der Wissenschaften in Wien
Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Monatshefte für Chemie

und

verwandte Teile anderer Wissenschaften

Schriftleitung: Der Sekretär der mathematisch-naturwissenschaftlichen
Klasse E. Schweidler unter Mitwirkung von E. Abel, J. M. Eder,
F. Emich, R. Kremann, A. Skrabal, E. Späth und R. Wegscheider

60. Band, 4. Heft

(Mit 12 Textfiguren)

(Ausgegeben im Juli 1932)



Leipzig 1932

Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H.

Kommissionsverleger der Akademie der Wissenschaften in Wien: Hölder-Pichler-Tempsky A. G.
Wien und Leipzig

Monatsh. Chem.

INHALT

	Seite
Dadiou A., Pongratz A. und Kohlrausch K. W. F., Studien zum Ramaneffekt. XV. Das Ramanspektrum organischer Substanzen (Cis-Trans-Isomerie). (Mit 1 Textfigur.) . .	205
Dadiou A., Pongratz A. und Kohlrausch K. W. F., Studien zum Ramaneffekt. XVI. Das Ramanspektrum organischer Substanzen (Cis-Trans-Isomerie). (Mit 4 Textfiguren.) .	221
Radakovic M., Studien zum Ramaneffekt. XVII. Über die möglichen Kraftverteilungen im mechanischen Modell eines dreiatomigen Moleküls. (Mit 5 Textfiguren.)	239
Dadiou A., Pongratz A. und Kohlrausch K. W. F., Studien zum Ramaneffekt. XVIII. Das Ramanspektrum organischer Substanzen. (Mehrfach substituierte Benzole, I. Teil.) (Mit 2 Textfiguren.)	253
Kallan A., Über die chemischen Wirkungen der durchdringenden Radiumstrahlung. XIX. Die Einwirkung auf Isobutyl- und Benzylalkohol.	270

Folgende Abhandlungen sind eingelangt:

- Schmid L. und Huber R.,** Der Farbstoff des Klatschmohns (*Papaver rhoeas*) (II. Mitteilung.)
- Schmid L. und Falke R.,** Einwirkung von Tritylnatrium auf Inulin in flüssigem Ammoniak. (Mit 1 Textfigur.)
- Schmid L. und Kotter E.,** Chemische Untersuchung der Königskerzenblüten (*Flores verbasci*).
- Leutner R.,** Zur Hydrolysegeschwindigkeit zyklischer Azetale. (I. Mitteilung.) (Mit 1 Textfigur.)
- Funke K.,** Untersuchungen über Perylen und seine Derivate. (XXXV. Mitteilung.) Über das Diaminoperylen-3, 10-chinon.
- Müller W. J. und Machu W.,** Zur Theorie der Passivitätserscheinungen. XV. Über die passivierende Wirkung von Oxydschichten bei anodischer Passivierung von Eisen in neutraler Na_2SO_4 -Lösung. (Mit 21 Textfiguren.)
- Kallan A. und Haas W.,** Die Veresterungsgeschwindigkeiten von Methyl- und Äthylalkohol in Essigsäure.
- Fuhrmann F.,** Studien zur Biochemie der Leuchtbakterien. II. Der Einfluß von Zuckern mit NaCl auf das Leuchten. (Mit 5 Textfiguren.)
- Puschin N. A. und Deželić M.,** Das Gleichgewicht in binären Systemen mit Erythrit als Komponente. (Mit 2 Textfiguren.)
- Puschin N. A. und Rikowsky I. I.,** Über die Verbindungen von Harnstoff und Uretan mit Säuren und Phenolen. (Mit 3 Textfiguren.)
- Zinke A.,** Untersuchungen über Perylen und seine Derivate. (XXXVI. Mitteilung.)
- Brunner K. und Moser H.,** Über 5-Äthoxy-Indolinone.
- Gorbach G. und Pick H.,** Die Ultraviolett-Inaktivierung von Saccharase in ihrer Abhängigkeit von der Wasserstoffionenkonzentration und dem Ozon. (Mit 3 Textfiguren.)
- Gorbach G. und Kimovec D.,** Die Nachinaktivierung bestrahlter Saccharaselösungen und der Einfluß zugesetzten Tryptophans und Hefegummis. (Mit 3 Textfiguren.)
- Gorbach G. und Güntner H.,** Über Hefelipase. (Mit 5 Textfiguren.)
- Weiss R. und Knapp E.,** Über Triphenylmethane, deren Benzolkerne miteinander verbunden sind. VII. Methylen-diphenyl-phenyl-methan-1-one.
- Beutel E. und Kutzelnigg A.,** Zur Kenntnis des Fluoreszenz des Zinkoxydes. (Beiträge zur Lumineszenzanalyse, IV.) (Mit 2 Textfiguren.)

Über die Aufnahme von Abhandlungen in die „Monatshefte für Chemie“ entscheidet die mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse der Akademie der Wissenschaften. Die Manuskripte, deren Vorlage gewünscht wird, können entweder an die Akademiekanzlei (Wien I. Universitätsplatz 2) oder an einen der auf der ersten Umschlagseite genannten Herren des Schriftleitungsausschusses gesendet werden.

Studien zum Ramaneffekt

XV. Das Ramanspektrum organischer Substanzen
(Cis-Trans-Isomerie)

Von

A. DADIEU, A. PONGRATZ

und

K. W. F. KOHLRAUSCH

korresp. Mitglied der Akademie der Wissenschaften

Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule in Graz

(Mit 1 Textfigur)

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. Mai 1931)

Die Ramanspektren geometrisch isomerer Substanzen sind mindestens in zweifacher Hinsicht von Interesse: Einerseits ist zu erwarten, daß sie auch in jenen komplizierten Fällen (z. B. Äthylenderivate, deren Substituenten Brückensauerstoffe enthalten), bei denen die Aussagen der Dipolmomentforschung voraussichtlich nicht eindeutig sein werden, eine klare Unterscheidung zwischen Cis- und Transstellung ermöglichen werden. Zweitens sind von der Kenntnis des Schwingungsspektrums der einfach gebauten Äthylenderivate wichtige Rückschlüsse in molekulartheoretischer Hinsicht zu erhoffen. Denn so wie etwa bei Methan und seinen einfachen Derivaten (z. B. CH_4 , CH_3Cl , CH_2Cl_2 , CHCl_3 , CCl_4) ist auch bei Äthylen und seinen Derivaten (z. B. $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCl}$, $\text{ClHC}=\text{CHCl}$ Cis und Trans, $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CH}_2$, $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CHCl}$, $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}_2$) der räumliche Aufbau wohl kaum zweifelhaft. Ist dieser sowohl wie das Schwingungsspektrum gegeben, so ist der Ansatz für die innermolekularen Kraftverhältnisse, der bei bekannter räumlicher Lagerung der bekannten Massen das bekannte Spektrum liefern soll, mehr oder weniger zwangsläufig; da verschiedene derartige Ansätze möglich sind, scheint dieses zu erhoffende Ergebnis von einiger Bedeutung zu sein. Insbesondere wird der spektrale Unterschied bei Cis- und Transstellung, der die Auswirkung einer definierten räumlichen Umlagerung von Bestandteilen desselben Moleküls darstellt, zur Klärung solcher molekulartheoretischer Fragen beitragen.

Bisher liegt diesbezüglich nur eine geringe Zahl von Messungen vor. Vollständig durchgearbeitet dürfte nur Dichlor-

äthylen sein, für dessen Ramanspektrum die folgenden Beobachtungen vorliegen: PRINGSHEIM-ROSEN¹ und DADIEU-KOHLRAUSCH² am Isomerengemisch, BONINO-BRÜLL³ sowie PESTEMER⁴ an den getrennten Isomeren. Ferner hat TRUMPY⁵ Messungen mitgeteilt an wässerigen Lösungen von zitronen- bzw. mesakonsaurem Natrium sowie von malein- bzw. fumarsaurem Natrium. Und endlich liegt noch eine Beobachtung von FFOLLIOTT⁶ an malein- bzw. fumarsaurem Äthylester vor. Die Beobachtungsergebnisse der beiden letztgenannten Autoren sind sicher unvollständig.

Angesichts dieser Sachlage schien es uns von Wert, die Ramanspektren einer größeren Zahl von geometrisch isomeren Körpern aufzunehmen. Durch das besondere Entgegenkommen der I. G. Farbenindustrie A. G. in Ludwigshafen, deren Direktor, Herrn Dr. O. Schmidt, wir auch an dieser Stelle für seine stete Hilfsbereitschaft unseren aufrichtigen Dank aussprechen, stand uns eine größere Menge Krotonsäure zur Verfügung als Ausgangsstoff für die Herstellung der reinen Krotonsäure selbst, sowie des Methylesters; als Ausgangssubstanz für die zugehörigen Iso-Produkte und die β -Chlorkrotonsäuren diente Azetessigester; zusammen mit dem Dimethyl- und Diäthylester der Malein- und Fumarsäure können wir über die Spektren von 5 Paaren geometrisch isomerer Körper berichten. In einer nächsten Mitteilung hoffen wir die Ergebnisse an den Isomeren des Stilbens, des Jod- und Bromäthylens mitteilen zu können, während wir hier nur noch die Beobachtung am Isomerengemisch der beiden Bromäthylenformen aufgenommen haben.

Die Beschreibung der Herstellung der Substanzen, der Aufnahmebedingungen und der zahlenmäßigen Ergebnisse wurde in den Anhang verlegt. Mit Ausnahme von Dibromäthylen (Nr. 2) und β -Chlorisokrotonsäure (Nr. 7) (die Nummern beziehen sich auf die Fig. 1), die nur im gefilterten Licht aufgenommen wurden, wurden für alle Substanzen Streuspektren mit und ohne Chinosolfilter vor der erregenden Hg-Dampflampe hergestellt, so daß über die Zuordnung der beobachteten Linien kein ernstlicher

¹ P. PRINGSHEIM und B. ROSEN, Ztschr. Physik 50, 1928, S. 741.

² A. DADIEU und K. W. F. KOHLRAUSCH, V., Wiener Ber. 138, 1929, S. 635.

³ G. B. BONINO und L. BRÜLL, Ztschr. Physik 58, 1929, S. 194; Lincei Rend. 13, 1931, S. 275.

⁴ M. PESTEMER, XII., Wiener Ber. 139, 1930, S. 667.

⁵ B. TRUMPY, Ztschr. Physik 64, 1930, S. 777.

⁶ C. F. FFOLLIOTT, Physikal Rev. 36, 1930, S. 367.

Zweifel bestehen kann. Die Spektren der beiden Chlorkrotonsäuren Nr. 9 und 10 haben jedoch einen geringeren Grad von Sicherheit, weil sie nur in Chloroformlösungen beobachtet wurden; da es nicht ausgeschlossen ist, daß dabei Linienüberdeckung vorkommt, so können die Spektren Nr. 9 und 10 unvollständig sein. Dies wird dadurch wahrscheinlich gemacht, daß bei den Aufnahmen an den verwandten Krotonsäuren Nr. 5 und 6, die sowohl an Chloroformlösung als am reinen Zustand gewonnen wurden, solche Überdeckungen sichergestellt wurden. (Speziell sind die Verschiebung $\Delta\nu = 675$ der Krotonsäure und dem Chloroform, und die Verschiebung $\Delta\nu 1210$ beiden Krotonsäuren und dem Chloroform gemeinsam.)

Verwiesen sei ferner darauf, daß es gelang, mit der DADIEUSCHEN Kleinanordnung (Mitteilung XI) durch Verkleinerung der Dimensionen des Rohres für die Versuchsflüssigkeit ein in jeder Hinsicht einwandfreies Spektrum mit nur 1.3 cm^3 Substanzmenge zu erhalten. Um zu kontrollieren, ob die verwendeten Substanzen nicht etwa durch die Belichtung verändert werden (Umlagerung), wurde der Siedepunkt bzw. Schmelzpunkt vor und nach der Aufnahme bestimmt; er blieb in allen Fällen innerhalb der Meßgenauigkeit unverändert.

Ein Vergleich mit anderen Beobachtern ist nur für die Äthylester der Malein- und Fumarsäure möglich; im folgenden sind die von FFOLLIOTT (l. c.) und von uns gefundenen Werte einander gegenübergestellt. Offensichtlich sind die Angaben des ersteren unvollständig.

Maleinsäurediäthylester:

D. K. P. $\Delta\nu =$	248 (1),	386 (2 b.),	474 (1),	593 (2),	861 (4),	970 (3)
Ff. $\Delta\nu =$	—	—	—	—	865	—
D. K. P. $\Delta\nu =$	1030 (4 b.),	1107 (4 dopp.),	1167 (4),	1212 (2),	1270 (2)	
Ff. $\Delta\nu =$	—	—	1169,	1212		
D. K. P. $\Delta\nu =$	1280 (2),	1450 (5 b.),	1653 (8 s. b.),	1724 (10),	1840 (0)	
Ff. $\Delta\nu =$	—	—	1636 bis 1683,	1732	—	
D. K. P. $\Delta\nu =$	2832 (1),	2934 (5),	2979 (5 b.),	3053 (4 b.)		
Ff. $\Delta\nu =$	—	—	—	3033, 3061		

Fumarsäurediäthylester:

D. K. P. $\Delta\nu =$	246 (2 b.),	863 (4),	889 (3),	1032 (3 b.),	1113 (3 b.),	1170 (1/2)
Ff. $\Delta\nu =$	—	865	—	—	—	1169
D. K. P. $\Delta\nu =$	1206 (4 b.),	1259 (3),	1372 (2 s. b.),	1459 (4 b.),	1640 (4)	
Ff. $\Delta\nu =$	1212	—	—	—	1633	
D. K. P. $\Delta\nu =$	1657 (8),	1722 (8 b.),	(2828) (0),	2935 (4 b.),	2984 (4 b.),	3062 (4)
Ff. $\Delta\nu =$	1661	1732	—	—	—	3033, 3061

Während bei Ffolliott zwischen der Cis- und Transform nahezu kein Unterschied besteht, abgesehen von der Aufspaltung der Linie 1653, zeigen unsere Spektralaufnahmen, daß die Cisform um die Linien 386 (2 b.), 474 (1), 593 (2), 970 (3), 1170 (4), 1280 (2) reicher, um die Linien 889 (3), 1372 (2 b.), 1640 (4) ärmer ist als die Transform.

Eine eingehendere Diskussion der Ergebnisse möchten wir verschieben auf den Zeitpunkt, wo auch die Erfahrungen an den noch in Arbeit befindlichen Substanzen (Stilben, Brom-, Jodäthylen) in den Kreis der Betrachtungen gezogen werden können. Als allgemeine Bemerkungen seien nur angeführt: erstens, daß sämtliche in Fig. 1 zeichnerisch zusammengestellten Spektren deutliche Unterschiede zwischen der Cis- und Transform aufweisen; zweitens, daß die Cisform (im allgemeinen; Ausnahme Nr. 8) reicher an tiefen Frequenzen ist als die Transform: Im Bereich 100 bis 1500 cm^{-1} besitzen die sechs Cissubstanzen der Fig. 1 insgesamt 70, die Transsubstanzen 64 Linien; davon entfallen auf den unteren Bereich 100 bis 800 cm^{-1} bei den Cisformen 23, bei den Transformen nur 15, auf den oberen Bereich 800 bis 1500 cm^{-1} bei den Cisformen 47, bei den Transformen 49 Linien.

Nr. 1 und Nr. 2 der Fig. 1 ermöglichen den Vergleich der Isomerengemische von Dichlor- und Dibromäthylen; Nr. 1 wurde als Superposition der Spektren Nr. 3 und 4 gezeichnet. Es wäre nicht schwer, die Ähnlichkeit der Spektren 1 und 2 und die Kenntnis der Zusammensetzung von Nr. 1 dazu zu benutzen, eine Voraussage zu treffen, welche Linien des Dibromäthylengemisches zur Cis- und welche zur Transform gehören.

Als Nebenergebnis dieser Versuche lassen sich bezüglich des Verhaltens der $\text{C}=\text{O}$ -Frequenz ($\Delta\nu = 1700$) noch einige, wie uns scheint, interessante Feststellungen machen. In den Krotonsäuren Nr. 5 und 6 und Nr. 9 und 10 wurde keine $\text{C}=\text{O}$ -Frequenz gefunden; ob sie wirklich fehlt, bzw. eine unter der Beobachtungsschwelle liegende Intensität hat, oder ob sie mit einem auch sonst in organischen Säuren beobachteten Wert $\Delta\nu = 1650$ vorhanden ist und mit der erhöhten $\text{C}=\text{C}$ -Frequenz zusammenfällt, läßt sich nicht mit Sicherheit entscheiden. Die eintretende Verbreiterung dieser z. B. im Chloräthylen scharfen Frequenz würde für die letztere Annahme sprechen. Im Krotonsäureester Nr. 7 und 8 erscheint die $\text{C}=\text{O}$ -Frequenz mit dem normalen um 1720 gelegenen Esterwert. In den Estern der Maleinsäure — aber nicht in den Estern der Fumarsäure — erscheint neben dieser

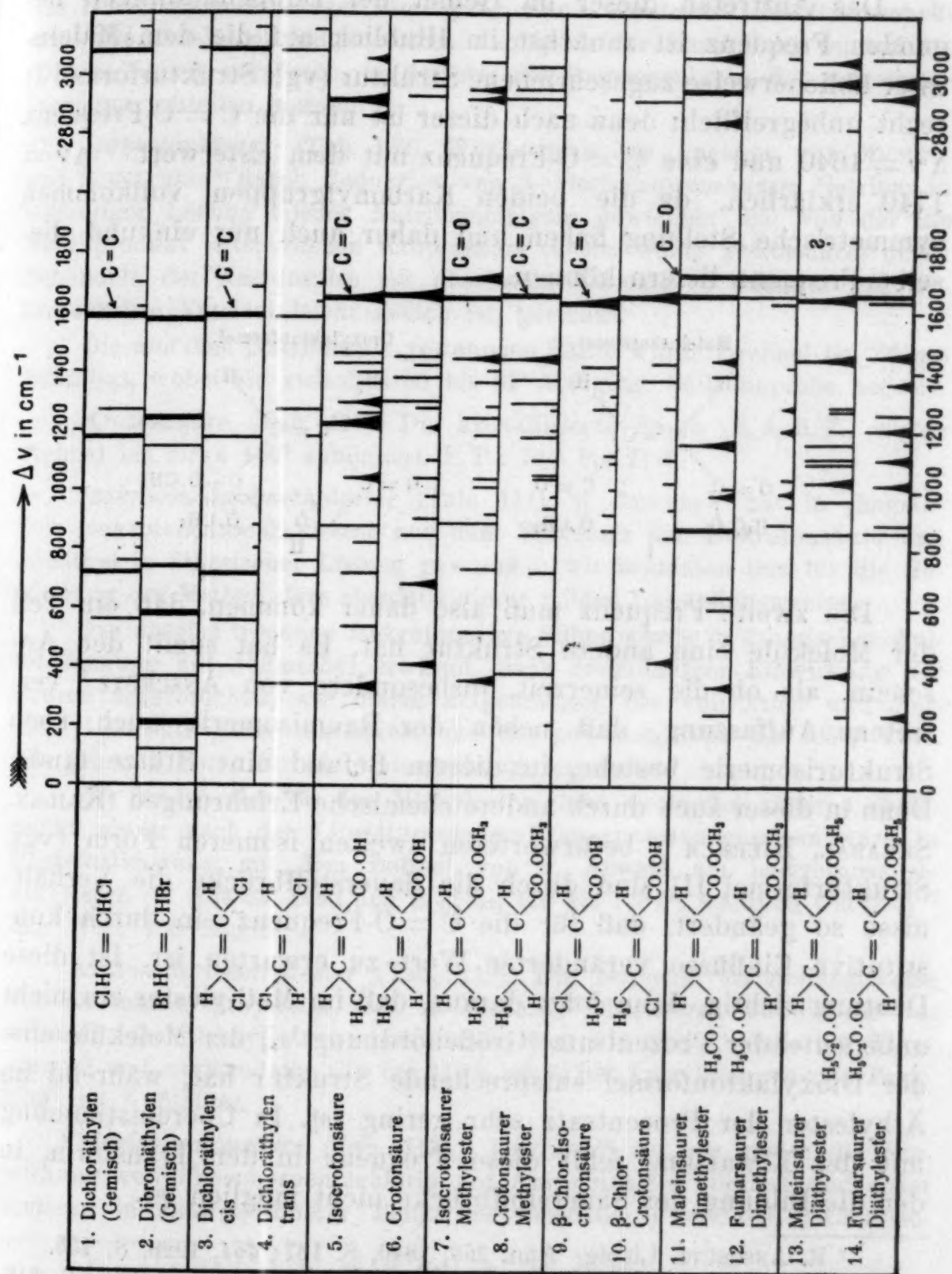
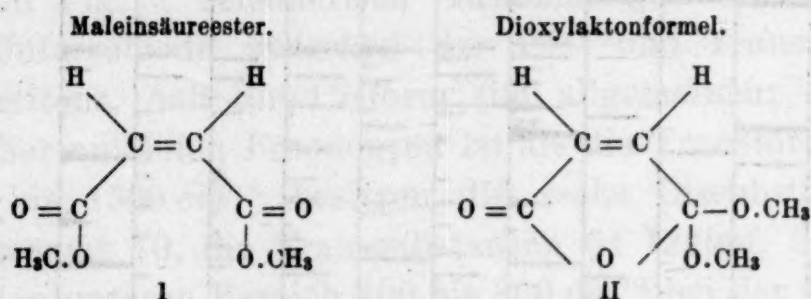


Fig. 1.

C = O-Frequenz eine weitere, stark erhöhte Frequenz, bei 1840 cm^{-1} , die im Dimethylester kräftig, im Diäthylester nur schwach ist.

Das Auftreten dieser im Gebiet der Doppelbindungen liegenden Frequenz ist zunächst im Hinblick auf die dem Maleinester üblicherweise zugeschriebene Struktur (vgl. Strukturformel I) recht unbegreiflich; denn nach dieser ist nur die C = C-Frequenz $\Delta\nu = 1640$ und eine C = O-Frequenz mit dem Esterwert $\Delta\nu = 1740$ erklärlich, da die beiden Carbonylgruppen vollkommen symmetrische Stellung haben und daher auch nur ein und dieselbe Frequenz liefern können.



Die zweite Frequenz muß also daher kommen, daß ein Teil der Moleküle eine andere Struktur hat. Es hat somit den Anschein, als ob die seinerzeit, insbesondere von ANSCHÜTZ⁷ vertretene Auffassung, daß neben der Raumisomerie auch noch Strukturisomerie bestehe, in diesem Befund eine Stütze fände. Denn in dieser auch durch andere chemische Erfahrungen (KAILAN, SKRABAL, BJERRUM⁸) befürworteten zweiten isomeren Form (vgl. Strukturformel II) sind durch die Sauerstoffbrücke die Verhältnisse so geändert, daß für die C = O-Frequenz ein durch konstitutive Einflüsse veränderter Wert zu erwarten ist. Ist diese Deutung richtig, dann folgt daraus, daß im Methylester ein nicht unbedeutender Prozentsatz (Größenordnung $\frac{1}{4}$) der Moleküle eine der Dioxylaktonformel entsprechende Struktur hat, während im Äthylester der Prozentsatz sehr gering ist. In Übereinstimmung mit der Erwartung fehlt diese Frequenz in der Transform, in der die Bildung der Sauerstoffbrücke nicht möglich ist.

⁷ R. ANSCHÜTZ, Liebigs Ann. 259, 1840, S. 137; 461, 1928, S. 155.

⁸ A. KAILAN, Z. physikal. Chem. 85, 1913, S. 714; 88, 1914, S. 619; A. KRABAL, Monatsh. Chem. 42, 1921, S. 245, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 130, 1921 S. 245; N. BJERRUM, Z. physikal. Chem. 106, 1923, S. 228.

Anhang.

A. Herstellung der Substanzen.

Dibromäthylen (Tab. 108). Da nicht genug Substanz zur Trennung des Isomerengemisches zur Verfügung stand, wurde nur das Ramanspektrum des Gemisches aufgenommen. Bezüglich der Darstellung sei auf die nächste Arbeit verwiesen, in der wir die Ramanspektren der getrennten Isomeren mitteilen werden.

Isokrotonsäure (Tab. 109). Wurde nach den Angaben von MICHAEL und SCHULTHESS⁹ durch Reduktion von β -chlorisokrotonsäurem Natrium in wässriger Lösung mittels Natriumamalgam gewonnen und von der als Nebenprodukt entstandenen Krotonsäure (neben wenig Tetrolsäure) durch Behandeln der Natronsalze mit absolutem Alkohol, in welchem das isokrotonsäure Natrium leicht löslich ist, getrennt.

Die aus dem Natriumsalz gewonnene Säure wurde zweimal bei 26 mm destilliert, wobei sie zwischen 80 bis 81° überging. Beilsteinprobe negativ.

Krotonsäure (Tab. 110). Die kristallisierte Säure (B. A. S. F.) wurde dreimal bei zirka 100° sublimiert. F. P.: 70·8 bis 71·6°.

Isokrotonsäuremethylester (Tab. 111). v. AUWERS¹⁰ hat in jüngster Zeit Isokrotonsäureäthylester aus dem Silbersalz der Isokrotonsäure und Jodäthyl in ätherischer Lösung gewonnen; wir bedienten uns für die Gewinnung des Methylesters ebenfalls dieser milden Darstellungsweise.

Das absolut trockene isokrotonsäure Silber wurde in ätherischer Aufschlämmung mit Jodmethyl erwärmt, nach dreistündiger Einwirkung der Prozeß unterbrochen, wie üblich aufgearbeitet, der von Äther und Jodmethyl befreite Ester rektifiziert und der zwischen 106·2 bis 108·2° korr. übergehende Ester für die Untersuchung verwendet.

Wir fanden also für den Methylester einen wesentlich tieferen Siedepunkt, als er nach den Literaturangaben¹¹ zu erwarten gewesen wäre, in Übereinstimmung mit dem Befund von v. AUWERS am Isokrotonsäureäthylester. (v. AUWERS fand den S. P. 742: 129 bis 130·5°, während GEUTHER¹² den Wert 136° angibt.)

Krotonsäuremethylester (Tab. 112). Die bequeme Darstellungsweise von Krotonsäureäthylester nach A. MICHAEL¹³ übertrugen wir auf die Gewinnung des Methylesters, destillierten den wie üblich isolierten Ester viermal und verwendeten die bei 118·8 bis 119·3° korr. übergehende Fraktion zur Aufnahme.

Chlorisokrotonsäure (Tab. 113). GEUTHER¹⁴ hat als erster die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Azetessigester studiert und unter anderen in untergeordneter Menge entstehenden Produkten β -Chloriso-

⁹ J. prakt. Chem. (2), 46, S. 748; (2), 52, S. 366.

¹⁰ Ann. 432, S. 60.

¹¹ Helv. chim. Acta I, S. 246.

¹² Zeitschr. f. Chem. 1871, S. 243.

¹³ Ber. D. ch. G. 33, S. 3766.

¹⁴ Zeitschr. f. Chem. 1871, S. 237.

krotonsäure und β -Chlorkrotonsäure aus dem Reaktionsgemisch isoliert. GEUTHER ließ auf Azetessigester ohne Verdünnungsmittel Phosphorpentachlorid einwirken. A. MICHAEL¹⁵ glaubte, durch Zufügen von Benzol die Reaktion mildern zu müssen, ohne aber höhere Ausbeuten an diesen Säuren zu erzielen.

Wir haben gefunden, daß durch die Gegenwart des Benzols die Ausbringung der Säuren sehr erschwert wird.

Wir haben uns daher im Prinzip an die Angaben von GEUTHER¹⁶ gehalten, jedoch den Gebrauch der Sodalösung und die Destillation im Dampfstrom von A. MICHAEL übernommen, allerdings in etwas anderer Anwendungsweise.

In 166 g Azetessigester wurde zunächst, solange die Reaktion heftig ist, unter Wasserkühlung Phosphorpentachlorid eingetragen; in dem Maße, als die Reaktion träger zu werden beginnt, nimmt man das Reaktionsgefäß aus dem Kühlbade, läßt es sich von selbst so weit erwärmen, daß die Reaktion lebhaft bleibt. Nachdem innerhalb 3 Stunden die gesamte Menge Phosphorpentachlorid (500 g) eingetragen ist, wird das Reaktionsgemisch noch einige Zeit gelinde erwärmt, dann mit der doppelten Menge Wasser zersetzt, im Dampfstrom destilliert und alles, was übergeht, gemeinsam aufgefangen; in das Destillat leitet man neuerlich Dampf ein, wobei die ganze Salzsäure im Rückstand bleibt. Das Destillat wird nun mit Soda gerade alkalisch gemacht, im Dampfstrom das ungelöst gebliebene Estergemisch abgeblasen, der Rückstand, welcher nun die vollkommen von Ester befreite Säure als Natriumsalz enthält, noch heiß mit Tierkohle geschüttelt, filtriert, das Filtrat auf die Hälfte des Volumens eingengt und nach dem Erkalten mit Schwefelsäure etwas übersäuert.

Ausbeute: 30 g; nach einmaliger Sublimation bei zirka 100° schmolz die Säure scharf bei 62°. Für die Aufnahme wurde jedoch noch viermal sublimiert.

β -Chlorkrotonsäure (Tab. 114). Die Aufarbeitung des Rückstandes, welcher bei der Wasserdampfdestillation der β -Chlorisokrotonsäure erhalten wird, erfolgte nach dem Vorgange von GEUTHER¹⁷. Die mehrmals unter Zusatz von Tierkohle umkristallisierte Säure wird für die Aufnahme noch dreimal bei 120° sublimiert. F. P.: 94 bis 95°.

Maleinsäuredimethylester (Tab. 115). Wir hielten uns bei der Gewinnung im wesentlichen an die Vorschrift von A. SKRABAL¹⁸, reinigten jedoch das käufliche Maleinsäureanhydrid (Kahlbaum) durch einmalige Destillation bei 15 mm und 100 bis 105° Badtemperatur, womit gleichzeitig eventuell noch vorhandene Maleinsäure anhydriert¹⁹.

¹⁵ J. prakt. Chem. [2], 46, S. 236.

¹⁶ Zeitschr. f. Chem., 1871, S. 243. GEUTHER bezeichnet β -Chlorisokrotonsäure als „Monochlorquartenylsäure“ und die β -Chlorkrotonsäure als „Monochlortetrakrylsäure“.

¹⁷ Zeitschr. f. Chem. 1871, S. 237.

¹⁸ Monatsh. Chem. 42, 1921, S. 246, bzw. Ak. Wiss. Wien (II b) 130, 1921, S. 246.

¹⁹ Rec. trav. chim. 2, S. 312.

Tabelle der Aufnahmezeiten.

Substanz	Tab. Nr.	n	Pl. Nr.	F	ϑ	Sp.	t	U	Str.Sp.	Bemerkung
Dibrom- äthylen	108	21 (1)	431	F.	20°	0·1	5	m.	s.	Platte schleiert
			432	F.	20°	0·1	7	st.	st.	
Isokroton- säure	109	48 (4)	448	F.	20°	0·08	11	m.	m.	gelöst in CHCl_3
			456	F.	20°	0·07	8	s.	st.	
			457	o. F.	20°	0·07	6	s.	st.	
Krotonsäure	110	39 (3)	446	F.	20°	0·08	12	m.	st.	} gelöst in CHCl_3
			447	o. F.	20°	0·08	5	m.	m.	
			450	F.	80°	0·08	8	m.	m.	} geschmolzen
			451	o. F.	80°	0·08	5	s. st.	s.	
Isokroton- säure- methylester	111	44 (2)	462	F.	20°	0·07	12	m.	m.	} sehr diffuses Streuspektrum
			463	o. F.	20°	0·07	8	s. st.	m.	
Krotonsäure methylester	112	60 (1)	398	F.	20°	0·07	15	m.	st.	
			399	o. F.	20°	0·07	8	st.	st.	
β -Chloriso- krotonsäure	113	29 (0)	442	F.	20°	0·08	8	m.	m.	gelöst in CHCl_3
β -Chlor- krotonsäure	114	47 (0)	441	F.	20°	0·08	12	m.	m.	} gelöst in CHCl_3
			444	o. F.	20°	0·08	8	st.	m.	
Maleinsaurer Dimethyl- ester	115	42 (0)	384	F.	20°	0·08	10	m.	st.	
			91	o. F.	20°	0·06	8	st.	m.	
Fumarsaurer Dimethyl- ester	116	45 (2)	424	F.	20°	0·07	22	st.	st.	} gelöst in CHCl_3 geschmolzen
			428	o. F.	20°	0·07	8	st.	st.	
			405	F.	120°	0·07	12	st.	s.	
Maleinsaurer Diäthylester	117	51 (3)	387	F.	20°	0·06	10	m.	m.	
			393	o. F.	20°	0·07	14	s. st.	m.	
Fumarsaurer Diäthylester	118	48 (2)	394	F.	20°	0·07	11	st.	m.	schlechte Justierung
			396	F.	20°	0·07	14	s.	st.	
			397	o. F.	20°	0·07	9	s.	st.	

Für die Untersuchung wurde der Ester dreimal unter vermindertem und einmal bei gewöhnlichem Druck destilliert. Den Siedepunkt fanden wir abweichend von der Literaturangabe²⁰ zu 202° korr. Destilliert man

²⁰ Ann. 248, S. 192.

bei Normaldruck, so färbt sich der ursprünglich stets wasserhelle Ester im Destilliergefäß schwach gelb.

Fumarsäuredimethylester (Tab. 116) wurde nach den Angaben von A. SKRABAL¹⁷ gewonnen und mehrere Male aus Methylalkohol umkristallisiert, schließlich viermal bei einer Temperatur von 130 bis 135° sublimiert. F. P.: 103·2 bis 104° korr.

Maleinsäurediäthylester (Tab. 117). Auf die gleiche Weise wie den Maleinsäuredimethylester bereiteten wir den Maleinsäurediäthylester und destillierten ihn vor der Aufnahme zweimal unter vermindertem und zweimal bei gewöhnlichem Druck. S. P.: 219° korr. (abweichend die Literaturangabe)²¹.

Fumarsäurediäthylester (Tab. 118) bereiteten wir in analoger Weise wie den Fumarsäuredimethylester. Für die Aufnahme wurde der Ester zunächst viermal bei vermindertem Druck destilliert und schließlich bei 24 mm fraktioniert, der Hauptanteil, welcher zwischen 103 bis 103·5° übergang, für die Aufnahme verwendet. Die Destillation bei Normaldruck verträgt der Ester nicht. S. P.: 215·8° korr. (Entgegen der Literaturangabe B. D. ch. G. 12, 2283 : 218°.)

B. Die Spektralaufnahmen.

In den im Anschluß an unsere vorangehenden 14 Mitteilungen fortlaufend numerierten Tabellen Nr. 108 bis 118 sind gewöhnlich die Ausmessungen an mehreren Aufnahmen vereinigt. Die folgende Übersichtstabelle stellt die jeweiligen Aufnahmebedingungen zusammen. Es sind außer der Substanz und der betreffenden Tabellennummer angegeben: n = Zahl der Streulinien im kombinierten Streuspektrum der betreffenden Tabelle; dazu in Klammern die Zahl der Linien, die nicht zugeordnet werden konnten. Pl. Nr. gibt die Nummern der photographischen Platte. In der mit F überschriebenen Spalte ist angegeben, ob mit (F.) oder ohne (o. F.) Chinosolfilter bestrahlt wurde. ϑ = Temperatur in Celsius-Graden, Sp = Spaltbreite in mm, t = Expositionszeit in Stunden; die Spalten „U“ und „Str. Sp.“ enthalten Angaben über die Stärke (s. = schwach, m. = mittel, st. = stark) von kontinuierlichem Untergrund und Streuspektrum.

In den folgenden Tabellen sind solche Linien, die trotz Filterung unverändert erhalten bleiben, daher nicht von Hg, i , h , o , p , q erregt sein können, mit Stern bezeichnet. In Tabelle 116 sind jene Linien, die sowohl in Lösung als in der geschmolzenen Substanz gefunden wurden, mit ! bezeichnet. In den Tabellen 113, 114, 116 sind die zum Lösungsmittel (Chloroform) gehörigen Linien durch ein beigesetztes Chl gekennzeichnet.

²¹ Ann. 248, S. 193; Ber. D. ch. G. 12, S. 2283.

Dibromäthylen $C_2H_2Br_2$ (Isomerengemisch). Platte 431, 432.

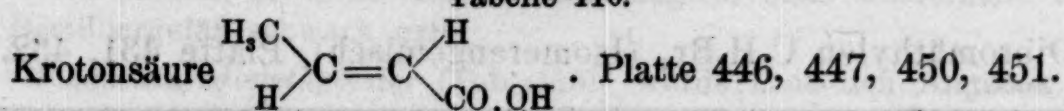
v'_1	I	Zuordnung	v'_1	I	Zuordnung	v'_1	I	Zuordnung
23516	$\frac{1}{2}$	$e+578$	22565	5	$e-373$	21841	0	$f-1154$
23399	0	$e+461$	22524	0	?	21789	6 b.	$e-1149$
23300	1	$e+362$	22490	4	$e-448$	21753	0	$f-1242$
23151	5	$e+213$	22412	1	$f-583$	21699	7	$e-1239$
22816	5	$e-122$	22356	10	$e-582$	21362	6	$e-1576$
22776	2 b.	$f-219$	22248	$\frac{1}{2}$	$f-747$	19853	1	$e-3085$
22720	10	$e-218$	22192	7	$e-746$	17721	2	$e-587$

v'	(122) (5), 217 (10), 370 (5), 453 (4), 582 (10), 746 (7), 1153 (6), 1240 (7), 1576 (6), 3085 (1).
------	---

Isokrotonsäure $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{H, C} \end{array} = \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{CO.OH} \end{array}$. Platte 448, 456, 457.

[illegible]

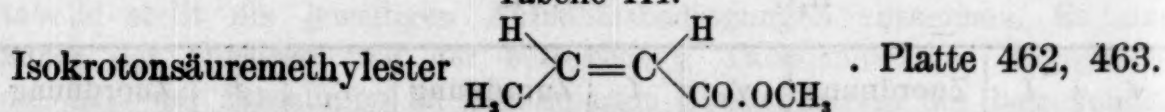
Tabelle 110.



ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
24470	4	<i>q</i> —2918	22354	0	?	21590	0	<i>i</i> —2926
24435	3 b.	<i>p</i> —2918 [<i>q</i>]	22263	3 b.*	<i>e</i> —675	21562	4*	<i>e</i> —1376
24404	$\frac{1}{2}$	<i>q</i> —2984 [<i>p</i>]	22146	1*	<i>f</i> —849	21499	4*	<i>e</i> —1439
24372	1	<i>p</i> —2981 [<i>o</i>]	22092	3*	<i>e</i> —846 [<i>f</i>]	21488	0	<i>i</i> —3028
23424	1	<i>k</i> —1281	22038	2*	<i>e</i> —900	21382	0*	<i>g</i> —1657
23402	3	<i>k</i> —1303	21953	1*	<i>e</i> —985 [<i>f</i>]	21343	1*	<i>f</i> —1652
23352	0	<i>e</i> +414	21892	2*	<i>e</i> —1046	21286	10 b.*	<i>e</i> —1652
23323	3	<i>k</i> —1382	21835	1*	<i>e</i> —1103	20098	1*	<i>e</i> —2840
23278	1	<i>k</i> —1427	21788	3	<i>k</i> —2917	20019	3*	<i>e</i> —2919
23257	3	<i>k</i> —1448	21756	0	?	19979	0*	<i>e</i> —2959
23128	1	<i>i</i> —1388	21728	1 b.*	<i>e</i> —1210 [<i>k</i>]	19958	$\frac{1}{2}$ *	<i>e</i> —2980
23097	1	?	21660	2 b.	<i>k</i> —3045	19894	4 b.*	Hg; <i>e</i> —3044
22530	3 b.*	<i>e</i> —408	21645	5 s. b.*	<i>e</i> —1293	17895	1	<i>c</i> —413

ν 412 (3 b.), (675) (3 b.), 847 (3), (900) (2), (985) (1), (1046) (2), (1103) (1), (1210) (1 b.), 1281 (2), 1303 (5), 1381 (4), 1427 (2), 1448 (4), 1652 (10 b.), (2840) (0), 2920 (3), 2956 (1), 2980 (1), 3044 (3 b.).

Tabelle 111.



ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
24470	2 b.	<i>q</i> —2918	23256	2 b.	<i>k</i> —1449	21699	3*	<i>e</i> —1239
24437	4 b.	<i>q</i> —2951 [<i>p</i>]	22644	$\frac{1}{2}$ *	<i>f</i> —351	21663	2	<i>k</i> —3042
24402	2	<i>p</i> —2951	22577	3 s. b.*	<i>e</i> —361	21655	1*	<i>e</i> —1283
24371	2	<i>o</i> —2922	22418	3*	<i>e</i> —520	21586	$\frac{1}{2}$	<i>i</i> —2930
24308	2	<i>p</i> —3045	22349	$\frac{1}{2}$ b.*	?	21573	2*	<i>e</i> —1365
24273	0	?	22259	$\frac{1}{2}$ *	<i>f</i> —736	21533	1*	<i>e</i> —1405
24245	1	<i>o</i> —3048	22205	3*	<i>e</i> —733	21498	4 b.*	<i>e</i> —1440
24182	0	<i>k</i> —523	22103	$\frac{1}{2}$ b.*	<i>f</i> —892	21294	10*	<i>e</i> —1644
23973	2	<i>k</i> —732	22052	5*	<i>e</i> —886	21223	5 b.*	<i>e</i> —1715
23814	3	<i>k</i> —891	22017	1*	<i>e</i> —921	20022	2 b.*	<i>e</i> —2916
23686	$\frac{1}{2}$	<i>k</i> —1019	21930	2*	<i>e</i> —1008	19989	2*	<i>e</i> —2949
23658	$\frac{1}{2}$	<i>k</i> —1047	21902	2*	<i>e</i> —1036	19895	4*	Hg; <i>e</i> —3043
23504	$\frac{1}{2}$	<i>k</i> —1201	21791	3	<i>k</i> —2914	17946	0*	<i>c</i> —362
23453	2	<i>k</i> —1252	21762	2 b.	<i>k</i> —2943	17787	1*	<i>c</i> —521
23336	1	<i>k</i> —1369	21755	2*	<i>e</i> —1183			

ν 358 (3 s. b.), 521 (3), 734 (3), 890 (5), (921) (1), 1013 (2), 1040 (2), 1192 (2), 1245 (3), (1283) (1), 1367 (2), (1405) (1), 1444 (4 b.), (1644) (10), 1715 (5 b.), 2920 (3 b.), 2950 (3 b.), 3046 (2).

Tabelle 112.

Krotonsäuremethylester $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C} = \text{C} \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{H} \quad \text{CO.OCH}_3 \end{array}$. Platte 398, 399.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
25734	2	<i>q</i> —1654	23501	$\frac{1}{2}$	<i>k</i> —1204	21759	4*	<i>e</i> —1179 [<i>k</i>]
25698	1	<i>p</i> —1655	23407	3	<i>k</i> —1298 [<i>i</i>]	21740	1*	<i>e</i> —1198
25671	2	Hg; <i>q</i> —717	23325	{ 5	<i>k</i> —1380 [<i>i</i>]	21674	{ 3	<i>k</i> —3031
25642	3	<i>p</i> —1711 [<i>o</i>]		{ 1*	<i>e</i> +387		{ $\frac{1}{2}$.*	<i>e</i> —1264
24497	1	<i>k</i> —208 [<i>p</i>]	23257	6 b.	<i>k</i> —1448	21651	4*	<i>e</i> —1287
24474	5	<i>q</i> —2914	22733	$\frac{1}{2}$.*	<i>e</i> —205	21602	1	<i>i</i> —2914
24437	5	<i>q</i> —2951 [<i>p, o</i>]	22607	$\frac{1}{2}$.*	<i>e</i> —331 [<i>f</i>]	21567	4*	<i>e</i> —1371
24405	2	<i>p</i> —2948	22553	5*	<i>e</i> —385 [<i>f</i>]	21498	5 b.*	<i>e</i> —1440
24373	2	<i>k</i> —332 [<i>o</i>]	22487	1*	<i>e</i> —451	21340	0*	<i>f</i> —1655
24321	1	<i>k</i> —384 [<i>p</i>]	22443	1*	<i>e</i> —495	21282	10*	<i>e</i> —1656 [<i>f</i>]
24256	1	<i>k</i> —449 [<i>o</i>]	22214	3*	<i>e</i> —724	21220	8*	<i>e</i> —1718
24209	$\frac{1}{2}$	<i>k</i> —496	22147	0*	<i>f</i> —848	20086	$\frac{1}{4}$ b.*	<i>e</i> —2852
23983	$\frac{1}{2}$	<i>k</i> —722	22094	3*	<i>e</i> —844 [<i>f</i>]	20018	4*	<i>e</i> —2920
23864	3	<i>k</i> —841	22034	1*	<i>e</i> —904	19985	3*	<i>e</i> —2953
23799	2	<i>k</i> —906 [<i>i</i>]	22004	1*	<i>e</i> —934	19892	4*	Hg; <i>e</i> —3046
23768	2	<i>k</i> —937	21951	0*	<i>e</i> —987	18086	0*	<i>c</i> —222
23720	$\frac{1}{2}$	<i>k</i> —985	21893	2 d.*	<i>e</i> —1045	17962	0*	<i>c</i> —346
23663	2 d.	<i>k</i> —1042 [<i>i</i>]	21840	$\frac{1}{2}$ b.	<i>k</i> —2865	17918	2*	<i>c</i> —390
23599	2	<i>k</i> —1106	21830	2*	<i>e</i> —1108	17700	0*	?
23518	1	<i>k</i> —1187	21785	5	<i>k</i> —2920	17463	$\frac{1}{2}$	<i>c</i> —845

ν 210 ($\frac{1}{2}$), 336 ($\frac{1}{2}$), 387 (5), 450 (1), 495 (1), 723 (2), 844 (3), 905 (1), 935 (1), 986 ($\frac{1}{2}$), 1044 (2 dopp.), 1107 (2), 1183 (3), 1201 ($\frac{1}{2}$), (1264) ($\frac{1}{2}$), 1293 (4), 1375 (4), 1444 (5 b.), 1655 (8), 1715 (2), 2856 ($\frac{1}{2}$ b.), 2917 (5), 2950 (4), 3031 (3).

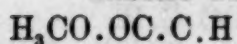
Tabelle 113.

β -Chlorisokrotonsäure in CHCl_3 ; $\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \diagup \\ \text{C} = \text{C} \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{CO.OH} \end{array}$. Platte 442.

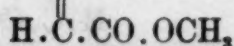
ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
23552	1	?	22392	0	<i>e</i> —546	21784	0	<i>f</i> —1211 Chl
23365	0	<i>f</i> +370 Chl	22353	$\frac{1}{4}$	<i>e</i> —585	21726	3 b.	<i>e</i> —1212 Chl
23301	4	<i>e</i> +363 Chl	22325	1	<i>f</i> —670 Chl	21655	2	<i>e</i> —1283
23252	$\frac{1}{4}$	<i>f</i> +257 Chl	22268	8	<i>e</i> —670 Chl	21615	$\frac{1}{2}$	<i>e</i> —1323
23196	6	<i>e</i> +258 Chl	22178	4 b.	<i>e</i> —760 Chl	21567	2	<i>e</i> —1371
22675	8	<i>e</i> —263 Chl	22069	1	<i>e</i> —869	21520	3	<i>e</i> —1418
22625	1	<i>f</i> —370 Chl	22020	1	<i>e</i> —918	21307	8 b.	<i>e</i> —1631
22571	8	<i>e</i> —367 Chl	21926	$\frac{1}{2}$	<i>e</i> —1012	20014	1	<i>e</i> —2924
22530	0	<i>f</i> —465	21841	0	<i>e</i> —1097	19917	1	<i>e</i> —3021 Chl
22475	2 b.	<i>e</i> —463	21817	1	<i>e</i> —1121			

ν 464 (2 b.), 546 (0), 585 ($\frac{1}{4}$), 869 (1), 918 (1), 1012 ($\frac{1}{2}$), 1097 (0), 1121 (1), 1283 (2), 1323 ($\frac{1}{2}$), 1371 (2), 1418 (3), 1631 (8 b.), 2924 (1).

Tabelle 116.



Fumarsäuredimethylester

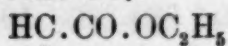


. Platte 405, 424, 428.

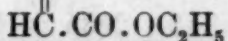
ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
24444	4 b.	<i>k</i> —261 [<i>q</i>] Chl	23501	2 b.	<i>k</i> —1204 Chl	22180	6 b.*	<i>e</i> —758 Chl
24398	1	<i>p</i> —2955	23443	$\frac{1}{2}$	<i>k</i> —1262	22046	2*!	<i>e</i> —892
24367	2 b.	<i>k</i> —338 [<i>q</i>]	23398	$\frac{1}{2}$	<i>g</i> +359 Chl	21984	$\frac{1}{2}$ *!	<i>e</i> —954
24282	0	<i>o</i> —3011 Chl	23302	4*	<i>e</i> +364 Chl	21941	1 b.*!	<i>e</i> —997
24255	1	<i>i</i> —261 Chl	23252	1 b.	<i>k</i> —1453 [<i>f</i>]	21902	1*!	<i>e</i> —1036
24219	$\frac{1}{2}$	<i>o</i> —3074	23196	6*	<i>e</i> +258 Chl	21762	3	<i>k</i> —2943
24189	$\frac{1}{2}$?	22734	2*	<i>f</i> —261 Chl	21730	4*!	<i>e</i> —1208
24036	6	<i>k</i> —669 Chl	22676	12*	<i>e</i> —262 Chl	21696	3	<i>k</i> —3009 Chl
23948	4 b.	<i>k</i> —757 Chl	22630	1*	<i>f</i> —365 Chl	21678	1 s. b.*!	<i>e</i> —1260
23890	$\frac{1}{2}$?	22607	1*!	<i>e</i> —331	21498	$\frac{1}{2}$ *!	<i>e</i> —1440
23851	2	<i>i</i> —665 Chl	22572	10*	<i>e</i> —366 Chl	21303	2*!	<i>e</i> —1635
23814	1	<i>k</i> —891	22344	$\frac{1}{2}$ *!	<i>e</i> —594	21288	5 b.*!	<i>e</i> —1650
23759	0	<i>i</i> —757 Chl	22325	2 b.*	<i>f</i> —670 Chl	21214	6*!	<i>e</i> —1724
23662	0*	<i>f</i> —667 Chl	22270	10*	<i>e</i> —668 Chl	20008	2 b.*!	<i>e</i> —2930
23604	2*	<i>e</i> +666 Chl	22228	1*	<i>f</i> —767 Chl	19920	2*	<i>e</i> —3018 Chl

ν 331 (1), (594) ($\frac{1}{2}$), 892 (2), (954) ($\frac{1}{2}$), (997) (1 b.), (1036) (1), 1206 (1 b.), 1261 (1 b.), 1440 ($\frac{1}{2}$), (1635) (2), (1650) (5), (1724) (6), 2936 (2), (3070) (1).

Tabelle 117.



Maleinsäurediäthylester

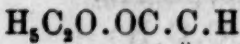


. Platte 387, 393.

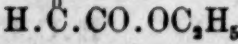
ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
24484	0	?	23337	0	<i>i</i> —1179	21730	5*	<i>k</i> —2975 [<i>e</i>]
24453	3	<i>q</i> —2935 [<i>k</i>]	23300	0	<i>i</i> —1216	21673	2*	<i>e</i> —1265
24413	5 b.	<i>q</i> —2975 [<i>p</i>]	23250	3 b.	<i>k</i> —1455	21645	4 b.*	<i>k</i> —3060 [<i>e</i>]
24369	$\frac{1}{2}$	<i>p</i> —2984 [<i>o</i>]	22690	1*	<i>e</i> —248	21594	0*	<i>g</i> —1445
24336	10	Hg; <i>q</i> —3052	22608	$\frac{1}{4}$ *	<i>f</i> —387	21545	2*	<i>f</i> —1450
24305	3 b.	<i>p</i> —3048	22553	2 b.*	<i>e</i> —385	21487	5*	<i>e</i> —1451
24234	2	<i>k</i> —471 [<i>o</i>]	22467	1*	<i>e</i> —471	21340	0*	<i>f</i> —1655
24110	$\frac{1}{2}$	<i>k</i> —595	22410	0*	<i>f</i> —582	21289	8 b.*	<i>e</i> —1649
23927	0	<i>i</i> —589	22346	2*	<i>e</i> —592	21214	10*	<i>e</i> —1724
23846	3	<i>k</i> —859	22075	5*	<i>e</i> —863	21298	0 ?*	<i>e</i> —1840 ?
23729	2 b.	<i>k</i> —976	22054	$\frac{1}{4}$ *	?	20106	0*	<i>e</i> —2832
23669	2	<i>k</i> —1036 [<i>i</i>]	22028	0*	<i>f</i> —967	20002	3*	<i>e</i> —2936
23594	2 dopp.	<i>k</i> —1111	21970	3*	<i>e</i> —968 [<i>f</i>]	19956	4 b.*	<i>e</i> —2982
23538	3	<i>k</i> —1167 [<i>i</i>]	21913	4 b.*	<i>e</i> —1025	19888	5 b.	Hg; <i>e</i> —3050
23494	1	<i>k</i> —1211	21874	1	<i>k</i> —2831	17828	$\frac{1}{2}$ *	<i>c</i> —480
23432	1	<i>k</i> —1273	21835	4 d.*	<i>e</i> —1103 [<i>f</i>]	17771	$\frac{1}{2}$ *	?
23420	1	<i>k</i> —1285	21773	4*	<i>k</i> —2932 [<i>e</i>]	17700	1*	<i>c</i> —608

ν 248 (1), 386 (2 b.), 474 (1), 593 (2), 861 (4), 970 (3), 1030 (4 b.), 1107 (4 doppelt), 1167 (4), 1212 (2), 1270 (2), 1280 (2), 1450 (5 b.), 1653 (8 s. b.), 1724 (10), 1840 (0 ?), 2832 (1), 2934 (5), 2979 (5 b.), 3053 (4 b.).

Tabelle 118.



Fumarsäurediäthylester



. Platte 394, 396, 397.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
25750	1/2	<i>q</i> —1638	23498	4	<i>k</i> —1207	21769	1/4*	<i>e</i> —1169
25730	2	<i>q</i> —1658 [<i>p</i>]	23443	3	<i>k</i> —1262	21737	8 b.	<i>k</i> —2968
25695	1	<i>p</i> —1658	23398	0 b.	<i>i</i> —1118	21737	4*	<i>e</i> —1201 [<i>f</i>]
25663	3 b.	Hg; <i>q</i> -1725[<i>o</i>]	23338	1/2	<i>k</i> —1367	21682	4*	<i>e</i> —1256
25632	6 b.	Hg; <i>p</i> -1721[<i>o</i>]	23306	1/2	<i>i</i> —1210	21644	4	<i>k</i> —3061
24455	3 b.	<i>q</i> —2933 [<i>k</i>]	23251	4 b.	<i>k</i> —1454	21581	2	<i>i</i> —2935
24415	4 b.	Hg[<i>q</i> -2973; <i>p</i>]	23203	1/2	?	21562	2s.b.*	<i>e</i> —1376
24366	0	<i>o</i> —2927	22755	0*	<i>f</i> —240	21550	0*	<i>f</i> —1445
24294	1	<i>p</i> —3059	22686	2 b.*	<i>e</i> —252	21491	4 b.*	<i>e</i> —1447
24229	2 b.	<i>o</i> —3064	22152	0*	?	21339	1/2*	<i>f</i> —1656
23953	0 b.	<i>m</i> —1639	22074	4*	<i>e</i> —865	21297	4*	<i>e</i> —1641
23844	3	<i>k</i> —861	22045	4*	<i>e</i> —893	21283	8*	<i>e</i> —1655 [<i>f</i>]
23820	3	<i>k</i> —885	21954	0*	<i>f</i> —1041	21217	8 b.*	<i>e</i> —1721
23673	2 b.	<i>k</i> —1032	21906	3 b.*	<i>e</i> —1032	20110	0*	<i>e</i> —2828
23593	2 b.	<i>k</i> —1112	21829	3 b.*	<i>e</i> —1109	20003	3 b.*	<i>e</i> —2935
23534	0	<i>k</i> —1171	21769	5	<i>k</i> —2936	19954	3 b.*	<i>e</i> —2984

ν' 246 (2 b.), 863 (4), 889 (3), 1032 (3 b.), 1113 (3 b.), 1170 (1/4),
1206 (4 b.), 1259 (3), 1372 (2 s. b.), 1459 (4 b.), 1640 (4), 1657 (8),
1722 (8 b.), (2828) (0), 2935 (4 b.), 2984 (4 b.), 3062 (4).

Studien zum Ramaneffekt

XVI. Das Ramanspektrum organischer Substanzen
(Cis-Trans-Isomerie)

Von

A. DADIEU, A. PONGRATZ

und

K. W. F. KOHLRAUSCH

korresp. Mitglied der Akademie der Wissenschaften

Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule in Graz

(Mit 4 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Oktober 1931)

Wir haben die Untersuchung der Ramanspektren geometrisch isomerer Körper fortgesetzt und berichten im folgenden über die an Cis- und Transdibromäthylen ($\text{BrHC} = \text{CHBr}$) sowie an Cis- und Transstilben (Isostilben und Stilben $\text{ArHC} = \text{CHAr}$; Ar für C_6H_5) erhaltenen Ergebnisse. Bei den Stilbenen ist der Substituent, der Phenylrest, kein einfacher Körper und besitzt ein „inneres“ Schwingungsspektrum, das sich dem hier interessierenden, für die geometrisch Isomeren charakteristischen Spektrum überlagert; zur Trennung beider ist die genaue Kenntnis des Phenylspektrums notwendig. Da es nicht sicher ist, ob sich dieses innere Schwingungsspektrum nicht vielleicht mit der Konfiguration des Gesamtmoleküls etwas ändert, haben wir ergänzend die Ramanspektren einiger Substanzen mit der auch in den Stilbenen vorliegenden symmetrischen Form $\text{Ar} \cdot \text{X} \cdot \text{Ar}$ aufgenommen, u. zw. Diphenylmethan $\text{Ar} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Ar}$, Diphenyläthan $\text{Ar} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Ar}$ und Tolan $\text{ArC} \equiv \text{CAr}$.

Die Mittel zur Trennung des Dibromäthylens in die beiden isomeren Formen verdanken wir dem großen Entgegenkommen der I. G. Ludwigshafen, die uns das Ausgangsprodukt (Tetrabromäthan) in hinreichender Menge zur Verfügung stellte; wir sprechen Herrn Direktor Dr. Otto Schmidt auch hier unseren ganz besonderen Dank für seine stete Hilfsbereitschaft aus.

Die Beschreibung der Herstellung der Substanzen, der Aufnahmebedingungen und der zahlenmäßigen Ergebnisse wurde

wieder in den Anhang verlegt. Die beiden Dibromäthylene, Isostilben und Diphenyläthan konnten sowohl im gefilterten (Chinosollösung) als im ungefilterten Licht der Quecksilberdampf Lampe exponiert werden; die anderen Substanzen vertrugen die Einwirkung des violetten Lichtes nicht und konnten nur mit gefiltertem Licht aufgenommen werden. Sämtliche Benzolderivate wurden im reinen flüssigen Zustand (Dibenzyl bei 60°, Tolan bei 70°) verwendet, die Bromderivate jedoch der besseren Haltbarkeit wegen in alkoholischer Lösung; die Gefahr, daß dabei Überdeckung von Linien des Gelösten und des Lösungsmittels eintritt, besteht in diesem Falle nicht, wie aus den Aufnahmen an reinem (nicht gelösten) Cis-Trans-Dibromäthylengemisch (vgl. Mitt. XV) zu entnehmen ist: Keine der Linien des Gemisches hat die gleiche Frequenz wie eine der bekannten Alkohollinien (vgl. S. R. E.¹, p. 309).

Diskussion der Ergebnisse.

Im Zusammenhang mit der Aufgabe, aus dem Spektrum der beiden $\text{ArHC} = \text{CHAr}$ -Körper die zu den inneren Schwingungen des Phenylrestes Ar gehörigen Frequenzen zu ermitteln und dadurch die für den Unterschied in der Cis- und Transkonfiguration charakteristischen Linien zu isolieren, seien an Hand von Beispielen einige vergleichende Betrachtungen über die Spektren der Benzolderivate angestellt. In den Fig. 1 und 2 sind eine Anzahl solcher Spektren in passende Gruppen geordnet und unter Weglassung des hier nicht näher interessierenden Frequenzbereiches $\Delta\nu > 1800 \text{ cm}^{-1}$ zusammengestellt. Die Nummern 14, 24 (30), 25 (36), 26, 33 stammen aus der vorliegenden Arbeit; die Nummern 31 und 32 (Phenylpropionsäure- und Zimtsäureäthylester) gehören zu hier bearbeiteten Substanzen, die in anderem Zusammenhang noch näher zu besprechen sein werden; bezüglich der restlichen Beispiele vergleiche man S. R. E., Abschnitt IX, und die dort angegebene Literatur.

Wie schon an anderen Stellen (vgl. S. R. E., § 58) mehrfach ausgeführt wurde, bleiben die Linien, die im Schwingungsspektrum des nichtsubstituierten Benzols (Nr. 1) gefunden werden, zum größten Teil und nahe unverändert auch in den einfach sub-

¹ S. R. E. für „Der Smekal-Raman-Effekt“ von K. W. F. KOHLRAUSCH, Springer 1931.

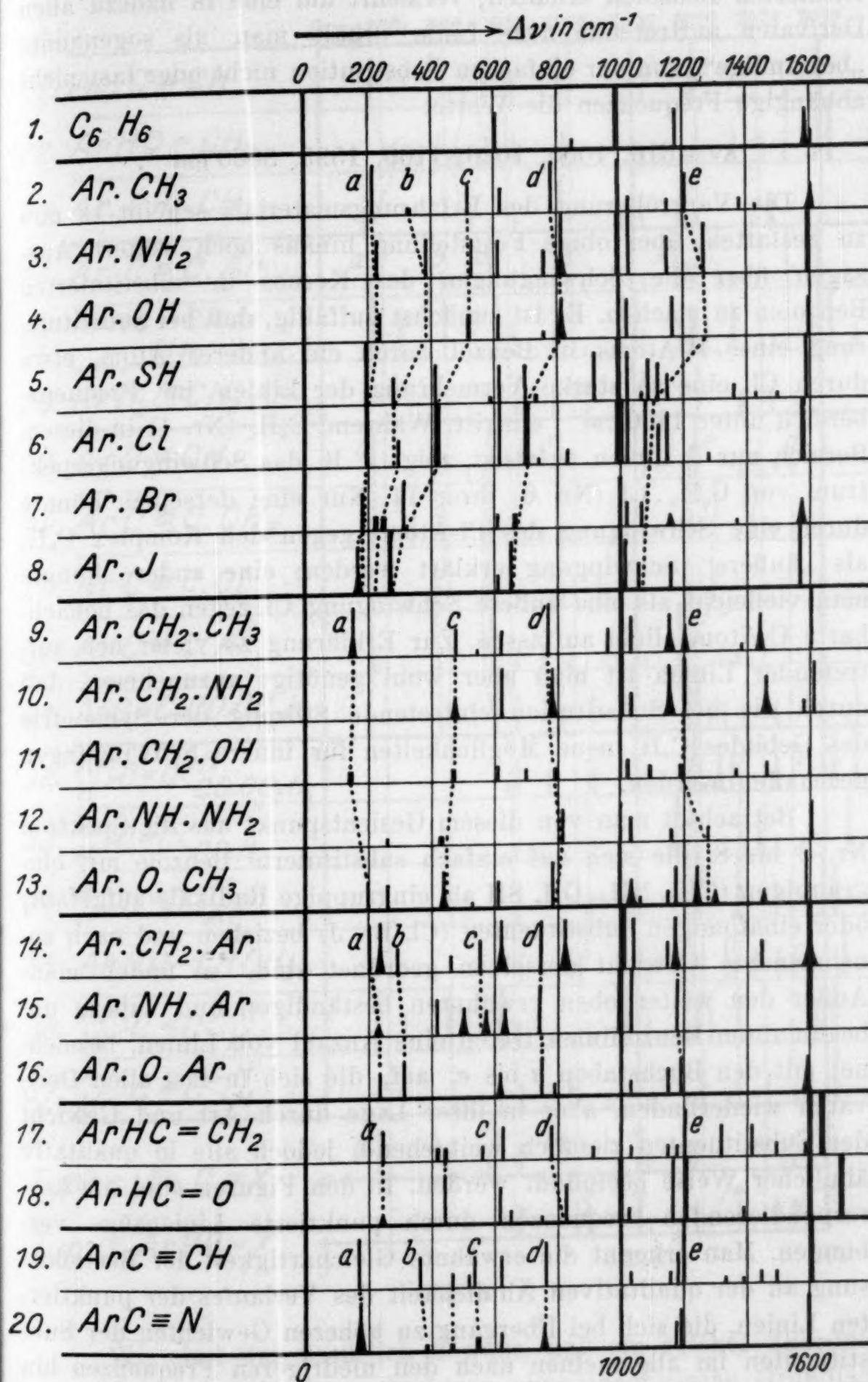


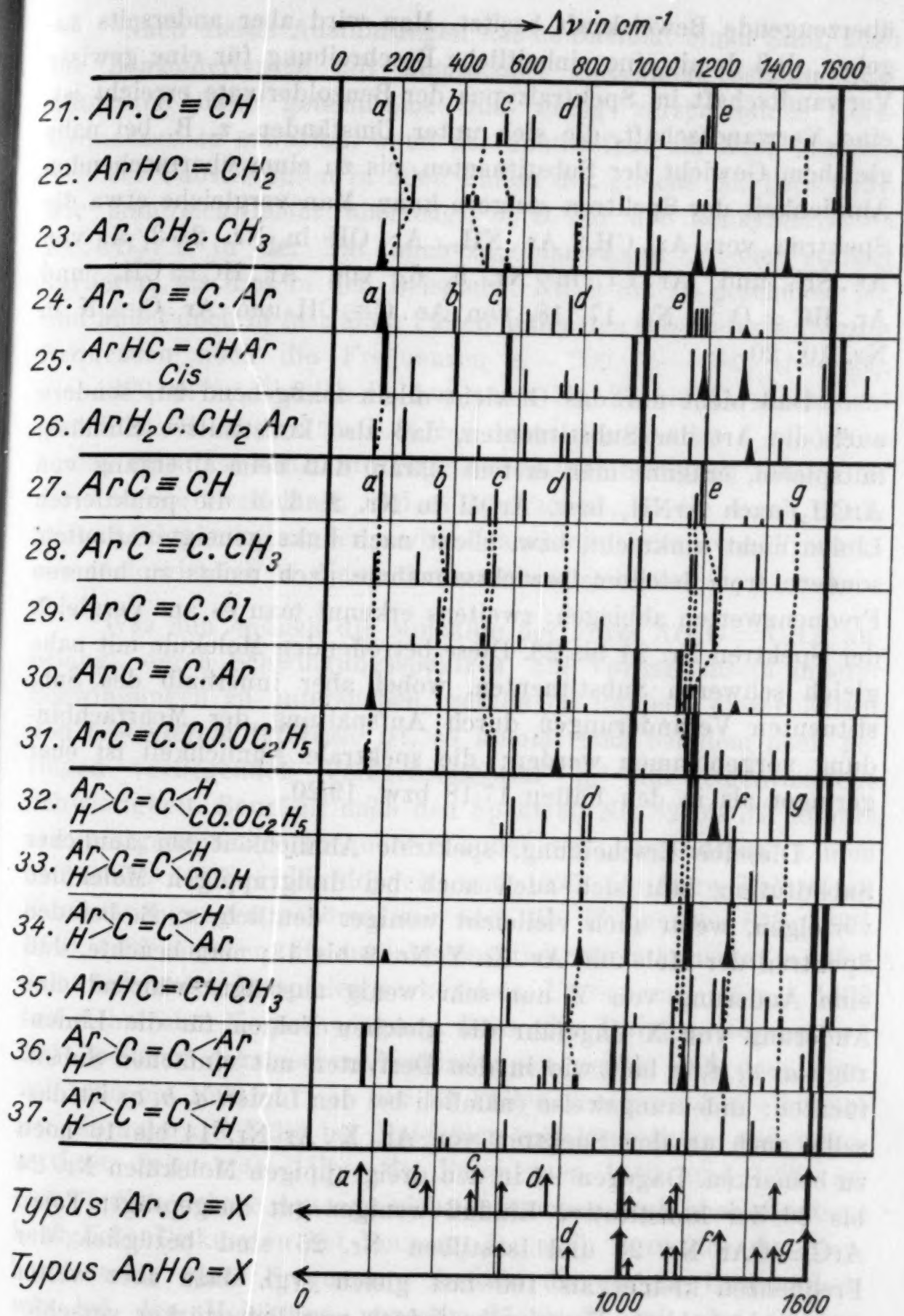
Fig. 1.

stituierten Benzolen erhalten; vermehrt um eine in nahezu allen Derivaten auftretende neue Linie erhält man als sogenannte „beständige“, von der einfachen Substitution nicht oder fast nicht abhängige Frequenzen die Werte:

$$\Delta\nu \approx 616, 1000, 1026, 1166, 1595, 3060 \text{ cm}^{-1}.$$

Die Vergrößerung des Erfahrungsmaterials scheint es nun zu gestatten, über obige Feststellung hinaus noch weitere Aussagen über die Schwingungen des Kernes in substituierten Benzolen zu machen. Es ist zunächst auffällig, daß bei Substitution eines H-Atoms in Benzol durch ein anderes Atom, etwa durch Cl, eine so starke Vermehrung der Linien im Frequenzbereich unter 1800 cm^{-1} eintritt. Während C_6H_6 (Nr. 1) in diesem Bereich nur 5 Linien aufweist, zeigt z. B. das Schwingungsspektrum von $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{Cl}$ (Nr. 6) ihrer 14. Nur eine derselben könnte durch eine Schwingung des Cl-Atoms gegen den Komplex C_6H_5 als „äußere“ Schwingung erklärt werden; eine andere könnte man vielleicht als eine äußere Schwingung Cl gegen das benachbarte C-Atom allein auffassen. Zur Erklärung so vieler neu auftretender Linien ist man aber wohl genötigt anzunehmen, daß durch die bei Substitution eintretende Störung der Symmetrie des Gebildes C_6H_6 neue Möglichkeiten für innere Schwingungen geschaffen werden.

Betrachtet man von diesem Gesichtspunkt aus die Spektren Nr. 2 bis 8, die sich auf einfach substituierte Benzole mit eingruppigen (CH_3 , NH_2 , OH, SH als eingruppige Radikale aufgefaßt) oder einatomigen Substituenten (Cl, Br, J) beziehen und nach zunehmendem Gewicht derselben geordnet sind, so findet man: Außer den weiter oben erwähnten beständigen und nahezu unbeeinflussten Benzollinien treten eine Anzahl von Linien, bezeichnet mit den Buchstaben *a* bis *e*, auf, die sich in fast allen Derivaten wiederfinden, aber in ihrer Lage durch Art und Gewicht der Substituenten ziemlich weitgehend, jedoch alle in qualitativ ähnlicher Weise beeinflusst werden. In den Figuren sind die korrespondierenden Frequenzen durch punktierte Linienzüge verbunden. Man erkennt die erwähnte Gleichartigkeit der Beeinflussung an der qualitativen Ähnlichkeit des Verlaufes der punktierten Linien, die sich bei Übergang zu höheren Gewichten der Substituenten im allgemeinen nach den niedrigeren Frequenzen hin krümmen, aber fast alle an denselben Stellen Ausnahmen von dieser groben Regel zeigen.



Wir sind uns natürlich bewußt, daß ein solches Zuordnen von Linien verschiedener Spektren ohne theoretische Grundlage nicht zwangsläufig und willkürfrei ist und daher auch keine völlig

überzeugende Beweiskraft besitzt. Man wird aber anderseits zugeben, daß damit eine einheitliche Beschreibung für eine gewisse Verwandtschaft im Spektraltypus der Benzolderivate erreicht ist, eine Verwandtschaft, die sich unter Umständen, z. B. bei nahe gleichem Gewicht der Substituenten, bis zu einer überraschenden Ähnlichkeit der Spektren steigern kann. Man vergleiche etwa die Spektren von $\text{Ar} \cdot \text{CH}_3$, $\text{Ar} \cdot \text{NH}_2$, $\text{Ar} \cdot \text{OH}$ in Nr. 2, 3, 4, von $\text{Ar} \cdot \text{SH}$ und $\text{Ar} \cdot \text{Cl}$ in Nr. 5, 6, von $\text{Ar} \cdot \text{HC} = \text{CH}_2$ und $\text{Ar} \cdot \text{HC} = \text{O}$ in Nr. 17, 18, von $\text{Ar} \cdot \text{C} \equiv \text{CH}$ und $\text{Ar} \cdot \text{C} \equiv \text{N}$ in Nr. 19, 20.

Daß nicht nur das Gewicht allein maßgebend ist, sondern auch die Art der Substituenten, daß also konstitutive Einflüsse mitspielen, erkennt man erstens daran, daß beim Übergang von ArCH_3 nach ArNH_2 bzw. ArOH in Nr. 2, 3, 4 die punktierten Linien nicht senkrecht, bzw. leicht nach links geneigt verlaufen, sondern trotz leichter Gewichtszunahme nach rechts zu höheren Frequenzwerten abbiegen; zweitens erkennt man es am Vergleich der Spektren Nr. 21 bis 23. Diese betreffenden Moleküle mit nahe gleich schweren Substituenten, wobei aber innerhalb des Substituenten Veränderungen durch Aufspaltung der Mehrfachbindung vorgenommen werden; die spektrale Ähnlichkeit ist eher geringer als in den Fällen 17/18 bzw. 19/20.

Dieselbe Erscheinung, spektrale Ähnlichkeit bei ähnlicher Substitution, läßt sich auch noch bei dreigruppigen Molekülen verfolgen, wenn auch vielleicht weniger deutlich; z. B. bei den Spektren der Moleküle $\text{Ar} \cdot \text{X} \cdot \text{Y}$ Nr. 9 bis 13; man beachte, daß eine Änderung von Y nur sehr wenig austrägt, während eine Änderung von X ungefähr die gleichen Folgen für die Linienzüge *a*, *c*, *d*, *e* hat, wie in den Derivaten mit einfachen Substituenten; andeutungsweise (nämlich bei den Linien *a*, *b*, *c*) ist das selbe auch an den Spektren von $\text{Ar} \cdot \text{X} \cdot \text{Ar}$ Nr. 14 bis 16 noch zu bemerken. Dagegen ist in den dreigruppigen Molekülen Nr. 24 bis 26 der konstitutive Einfluß weniger gut ausgeprägt; Tolan $\text{ArC} = \text{CAr}$ Nr. 24 und Isostilben Nr. 25 sind bezüglich der Frequenzen kleiner als 100 fast gleich (vgl. dazu aber weiter unten), in höheren Frequenzen jedoch merklich stärker verschieden als die Nr. 21 und 22. Allerdings sind die Fälle nicht ganz vergleichbar und es kann dieser größere Unterschied auf das Neuauftreten äußerer C-H-Frequenzen zurückgeführt werden, die in Tolan fehlen.

Nach diesen Ausführungen hat es offenbar einen Sinn, auch bei Benzolderivaten mit kompliziert zusammengesetzten Substituenten dann gemeinsame und wenig verschiebbliche Kernfrequenzen zu erwarten, wenn der unmittelbar am Kern sitzende Teil des Substituenten in allen Fällen der gleiche ist. Dies trifft, wie man sich leicht überzeugt, z. B. bei den Benzylderivaten $\text{Ar} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Y}$ in der Tat auch zu; man kann Y viel stärker variieren, als dies in den Beispielen Nr. 9 bis 13 geschehen ist, und findet doch in fast allen Fällen außer den beständigen Benzolfrequenzen noch die Frequenzen $a \sim 200$, $c \sim 480$, $d \sim 800$, $e \sim 1200 \text{ cm}^{-1}$. Ähnlich in den unter Nr. 27 bis 31 zusammengestellten Fällen $\text{ArC} \equiv \text{C} \cdot \text{X}$, bei denen die zu a bis d gehörigen Linien eine fast konstante Lage haben; nur bezüglich Linie e ist die Aussage zweifelhaft, und es ist fraglich, ob die durch punktierte Linien miteinander verbundenen sehr intensiven Frequenzen auch wirklich in dieser Art zusammengehören.

Was nun endlich die Moleküle der Form $\text{ArHC} = \text{CHX}$ anbelangt, deren Schwingungsspektren auf Vorhandensein innerer Schwingungen zu untersuchen, gerade im Rahmen dieser Arbeit von besonderem Interesse ist, so kommt man bei dem noch geringen vorliegenden Versuchsmaterial in eine eigentümliche Schwierigkeit. Beurteilt nach den Spektren Nr. 32 bis 37, könnte man als gemeinsame Frequenzen außer den „beständigen“ Linien 616, 1000, 1026, 1166 (doppelt) und 1595, die unzweifelhaft zu Kernschwingungen gehören, nur noch die Frequenzen 840, 1320, 1440, 1495 angeben, die ausnahmslos und relativ konstant in allen sechs bekannten Beispielen vorkommen. Unter ihnen ist $g \simeq 1492$ fast sicher eine Kernschwingung. Denn eine Durchmusterung von 300 Spektren organischer Verbindungen ergibt, daß das Intervall 1485 bis 1500 cm^{-1} in nur 22 Fällen von einer Linie besetzt ist; darunter 18 Fälle bei Molekülen mit Benzolkern und ungesättigter Seitenkette. Über die Frequenzen 1440 und 1320 ist eine ähnlich sichere Aussage nicht zu machen (vgl. auch die diesbezügliche Diskussion bei BOURGUEL-DAURE²). Bezüglich des Vorhandenseins einer Frequenz e besteht die gleiche Unsicherheit wie bei den Molekülen von Nr. 27 bis 31 mit der Gruppe $\text{Ar} \cdot \text{C} \equiv \text{X}$. Man würde also für den Typus $\text{ArHC} = \text{X}$ zu einem inneren Schwingungsspektrum gelangen, wie es in Fig. 2 am

² M. BOURGUEL, P. DAURE, Bull. soc. chim. 47/48, 1930, S. 1349.

Fuße der Figur zusammen mit dem inneren Spektrum des Typus $\text{ArC} \equiv \text{X}$ eingetragen ist.

Das heißt, man würde zu einem wesentlichen Unterschied für die inneren Spektren dieser beiden Benzolderivate gelangen; ein Unterschied, der sich bei den übrigen vergleichbaren Beispielen der Fig. 1 und 2 bei weitem nicht so tiefgehend einstellt und der noch durch einen weiteren Umstand bedenklich wird: nämlich dadurch, daß zur Ermittlung des Spektrums von $\text{ArHC} = \text{X}$ notgedrungen vorwiegend die Erfahrungen an Transkörpern herangezogen werden mußten; Nr. 32, 33, 34 sind reine Transkörper, Nr. 35 dürfte (nähere diesbezügliche Angaben fehlen in der Originalmitteilung³) ein Isomerengemisch mit vermutlich überwiegender Transform gewesen sein. Die einzig bekannte Cisform dagegen, Isostilben Nr. 36, zeigt, wie schon früher erwähnt, gerade in den tiefen Frequenzen eine weitgehende Analogie, z. B. mit Tolan (vgl. Nr. 24 und 25). Daraus ergibt sich die folgende zweifache Möglichkeit zur Deutung des sicherlich bestehenden Unterschiedes in den Spektren speziell von Isostilben und Stilben:

Entweder der Unterschied in den tiefen Frequenzen kommt daher, daß im Ciskörper die als innere Schwingungen des Phenylrestes aufzufassenden Frequenzen a , b , c auftreten können, während sie im Transkörper aus irgendeinem derzeit unbekannten Grund daran verhindert sind. Dann wäre der Unterschied in *diesen* Linien nicht allgemein charakteristisch für den spektralen Unterschied der geometrisch Isomeren, denn er könnte sich in Isomeren mit einfachen Substituenten nicht äußern. Wir halten diese Möglichkeit vorläufig für die weniger wahrscheinliche; denn gefühlsmäßig würde man erwarten, daß eine solche Unterdrückung von inneren Schwingungen des Substituenten, wenn sie *nur in einer* der beiden Formen auftritt, eher bei der gewinkelten Cisform als bei der dem gestreckten Tolanmolekül so ähnlichen Transform sich bemerkbar machen sollte.

Oder aber der Unterschied in den tiefen Frequenzen kommt daher, daß die inneren Schwingungen a , b , c des Kernes in *beiden* isomeren Formen unterdrückt sind und die Cisform aus anderen Gründen um einige tiefgelegene und nicht als innere Schwingungen des Substituenten aufzufassende Linien mehr besitzt als die Transform; dann wären diese Linien für den Unterschied von Cis und Trans charakteristisch. Obwohl dann das Zusammenfallen

³ R. LESPIEAU, M. BOURGUEL, Bull. soc. chim. 47/48, 1930, S. 1365.

von Isostilben- und Tolanlinien als zufällig bezeichnet werden muß, scheint uns doch diese Annahme mit Rücksicht auf die Spektren anderer geometrisch isomerer die wahrscheinlichere. Dann sind als innere Schwingungen der $\text{ArHC}=\text{X}$ -Gruppe nur die in Fig. 2 unten gezeichneten anzusehen und vom Spektrum des Moleküles $\text{ArHC}=\text{CHAr}$ in Abzug zu bringen, und zwar:

$$\Delta\nu \simeq 620, 840, 1000, 1030, 1150, \\ 1180, 1320, 1440, 1490, 1600. \quad (\text{I})$$

Durch ähnliches Vorgehen wie bei den Stilbenen können auch aus den in Mitteilung XV veröffentlichten Spektren der Malein- und Fumarsäureester die in allen Methyl- bzw. Äthylestern vorkommenden und vermutlich als innere Schwingungen der Gruppen $-\text{CO} \cdot \text{OCH}_3$ bzw. $-\text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$ anzusehenden Linien herausgesucht und auf diese Art die Spektren dieser Cis-Trans-Körper mit komplexen Substituenten vergleichbar gemacht werden mit den Spektren der Dichlor- oder Dibromäthylene. Aus 16 bisher bearbeiteten organischen Derivaten mit $\text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$ -Gruppe ergeben sich durch Vergleich die folgenden gemeinsamen Frequenzen:

$$\Delta\nu \simeq 360 \left(\frac{12}{16} \right), 850 \left(\frac{16}{16} \right), 1020 \left(\frac{13}{16} \right), \\ 1120 \left(\frac{12}{16} \right), 1440 \left(\frac{16}{16} \right), 1720 \left(\frac{15}{16} \right). \quad (\text{II})$$

In Klammer ist jeweils angegeben, welcher Bruchteil der zum Vergleich herangezogenen 16 Fälle die betreffende Linie zeigt. Analog wurden (allerdings mit wesentlich geringerer Sicherheit) aus 9 Fällen von Molekülen mit $\text{CO} \cdot \text{OCH}_3$ -Gruppe als gemeinsame Frequenzen abgeleitet:

$$\Delta\nu \simeq 350 \left(\frac{6}{9} \right), 880 \left(\frac{9}{9} \right), 1440 \left(\frac{8}{9} \right), 1720 \left(\frac{8}{9} \right). \quad (\text{III})$$

Nach Entfernung der unter I, II, III zusammengestellten Frequenzen aus den Schwingungsspektren für die beiden Stilbenformen und für die Malein- bzw. Fumarsäureester ergeben sich die in Fig. 3 zusammengestellten Spektren der bisher untersuchten Cis- und Transkörper mit symmetrischer (beiderseits der Äthylenbindung gleichartiger) Substitution. Dabei wäre noch hinzuzufügen, daß die mit Ziffern bezeichneten Linien (Nr. 1 in Cis-Dibrom-, Nr. 2 und 3 in Transdichlor-, Nr. 4 in Transdibromäthylen, Nr. 5 in Stilben) vermutlich nicht der betreffenden Form, sondern, da sie mit starken Linien der zweiten Form koinzidieren, der letzteren angehören und von einer nicht vollkommenen Abtrennung derselben in der Versuchssubstanz herrühren.

Insofern man bei den z. B. durch ihre Siedepunkte definierten Isomeren von Dibrom- und Dichloräthylen die Cis- bzw. Transstellung als durch Dipolmomentbestimmung erwiesen betrachtet, kann man zunächst für diese Substanzen mit *nichtkomplexen* Substituenten aus Fig. 3 folgern, daß die Cisform merklich reicher an tiefen Frequenzen ist. Insofern man weiters den Reduktionsvorgang, der zu den vereinfachten Spektren der Äthylenderivate

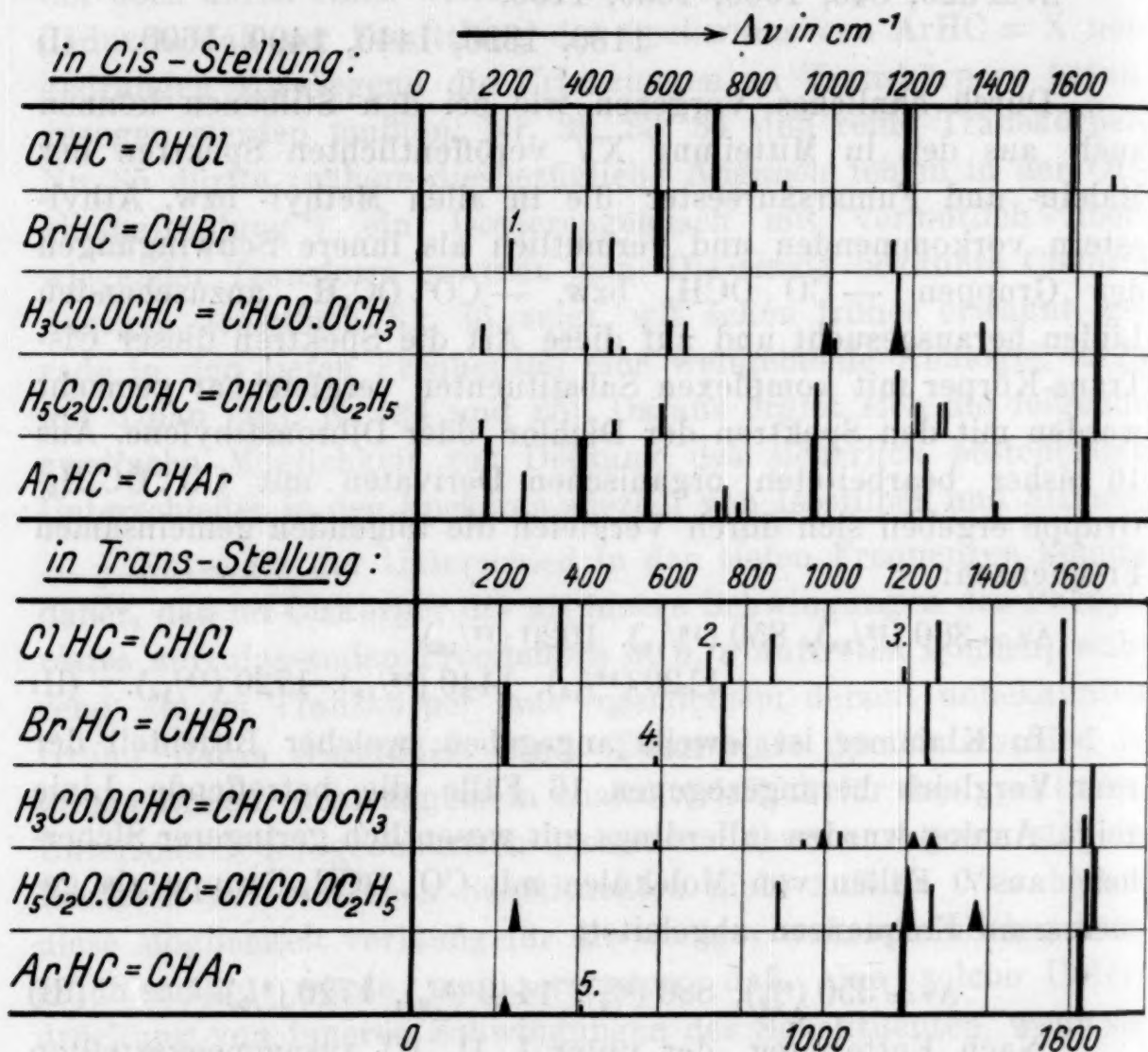


Fig. 3.

mit *komplexen* Substituenten geführt hat, als berechtigt und einigermaßen überzeugend ansieht, kann man umgekehrt folgern, daß der größere Linienreichtum des Maleinsäureesters bzw. des Isostilbens die ihnen vom Chemiker zugewiesene Cisform stützt; bei den Maleinsäureestern dürfte eine solche physikalische Stütze unnötig sein, da die Cisform chemisch hinreichend überzeugend nachgewiesen erscheint. Gerade bei den Stilbenen aber, bei denen dem chemischen Nachweis⁴ des Cis- bzw. Transcharakters diese

⁴ R. STÖRMER, G. VOHT, Ann. 409, S. 15, 39, 41; P. PFEIFER, Z. physikal. Chem. 48, S. 61.

Evidenz kaum zugesprochen werden dürfte, halten wir unser Vorgehen bei der Reduktion und Interpretation des Spektrums vorläufig noch nicht für so gesichert, daß wir der Aussage des Ramanspektrums besonderes Gewicht beilegen möchten; die Dipolmessung führt allerdings zur gleichen Folgerung, indem EIDE-HASSEL⁵ für das hier als Transform angesehene Stilben den Wert $\mu = 0$ fanden.

Anhang.

A. Herstellung der Substanzen.

Dibromäthylenisomerengemisch. $\text{BrHC} = \text{CHBr}$

(Tab. 108 von Mitt. XV).

Die Gewinnung des Gemisches wurde nach den Angaben von R. ANSCHÜTZ⁶ durch Entzug von 2 Atomen Brom aus Tetrabromäthan mit Hilfe von Zinkstaub vorgenommen, u. zw. verarbeiteten wir Partien zu 300 g $\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_4$ + 150 g abs. Alkohol und 100 g Zinkstaub. Das auf die übliche Weise isolierte Rohprodukt wird zweckmäßig ohne Hilfsdampf abgelassen; die Flüchtigkeit des Dibromäthylens mit Wasserdämpfen ist so groß, daß es genügt, das Rohprodukt in einem Destillierkolben mit wenig Wasser zu überschichten und am siedenden Wasserbad zu erhitzen. Nach zweimaliger Operation erzielt man auf diese Weise sehr saubere Produkte. Da, wie schon H. VAN DE WALLE⁷ angegeben hat, das Präparat unter dem Einfluß von Luftsauerstoff Zersetzung erleidet, muß bei der Aufbewahrung darauf Rücksicht genommen werden. Wie wir gefunden haben, sind die Produkte unter Wasser unbegrenzt haltbar. Vor der Trennung wird das Isomerengemisch noch bei vermindertem Druck destilliert.

Die Trennung der Isomeren.

H. VAN DE WALLE (l. c.) hat eine Methode angegeben, um auf sichere Weise die Cisverbindung von der Transform zu scheiden, u. zw. durch fraktionierte Destillation der binären Gemische: Cisdibromäthylen + abs. Alkohol und Transdibromäthylen + abs. Alkohol. Es bildet die Transverbindung ein binäres Gemisch: 64% Dibromäthylen + 36% Alkohol mit einem S. P. 75·6 bis 75·9° und es bildet die Cisverbindung ein Gemisch: 32·5% Dibromäthylen + 67·5% Alkohol mit einem S. P. 77·7 bis 77·8°. Wir haben diese Angaben in allen Punkten zutreffend gefunden. Da die von Alkohol befreiten Isomeren sich wieder rasch isomerisieren, die binären Gemische jedoch stabil sind, wurden mit Rücksicht auf die verhältnismäßig lange Versuchsdauer die binären Mischungen für die Aufnahmen verwendet, wobei sich recht gute Homogenität des Versuchsmaterials er-

⁵ A. E. EIDE, O. HASSEL, Chem. Centr. 1930, (II), S. 2234.

⁶ R. ANSCHÜTZ, Ann. 221, S. 141.

⁷ H. VAN DE WALLE, Bull. soc. chim. Belgique 27, S. 209.

gab. Die starke ($J = 8$) Linie $\Delta\nu = 580$ im Ciskörper kommt in der Transform nur mit der Intensität $\frac{1}{4}$ vor, die stärkste ($J = 10$) Linie $\Delta\nu = 218$ der Transform kommt im Ciskörper nur mit der Intensität 1, bzw. 0 vor.

Die Siedepunktangaben sind korrigiert (760 mm). Bei Verwendung einer elfstufigen Kolonne konnten wir bereits nach der sechsten Destillation die gewünschte Trennung der binären Gemische feststellen. Wir haben ein Übriges getan, indem wir für die Aufnahmen aus der Fraktion 75.6 bis 75.9° (Trans) den Anteil 75.6 bis 75.7° und aus der Fraktion 77.7 bis 77.8° (Cis) ein bei 77.8° übergehendes Destillat verwendeten. Diese Destillate wurden unmittelbar vor der Aufnahme noch einmal im Claisenkolben langsam destilliert.

Stilben $\text{ArHC} = \text{CHAr}$ (Trans) (Tabelle 122).

Das käufliche Präparat (krist. puriss. Schuchardt) wurde zunächst noch einmal aus Alkohol umkristallisiert (F. P. 124°); zur Entfernung hartnäckig anhaftender Spuren fluoreszenter Beimengungen wurde es sechsmal in der Anordnung Fig. 4 bei 170° Badtemperatur (Luftbad) und zirka 20 mm Druck destilliert. Um dabei größere Substanzverluste zu vermeiden, wurde nach jeder Destillation das verbindende Glasrohr *R* durchgeschnitten, der Kolben I nach gründlicher Reinigung neuerlich mit Siedesteinen beschickt und der Hals mit dem \cap -förmigen Ansatz versehen, während der Hals von Kolben II auslaufend zugeschmolzen wurde; die Stellungen beider Kolben wurden vertauscht und die Verbindung mittels *R* wiederhergestellt, worauf die nächste Destillation durchgeführt werden konnte. Von 20 g Stilben ausgehend, konnten trotz Umkristallisierens und sechsmaliger Destillation noch 15 g aufnahmefertiges Präparat gewonnen werden.

Tolan (Diphenylazetylen $\text{ArC} = \text{CAr}$) (Tabelle 125)

wurde im Prinzip nach den Angaben von LIMPRICHT⁸ durch Entzug von 2 Mol HBr aus symmetrischen Diphenyldibromäthan gewonnen; im Hinblick darauf, daß wir nicht im Druckgefäß bei höherer Temperatur, sondern bei gewöhnlichem Druck und tieferer Temperatur arbeiteten sowie daß die Angaben LIMPRICHT⁸ ergänzungsbedürftig sind hinsichtlich Menge und Konzentration der angewandten äthylalkoholischen Lösung und hinsichtlich der Ausbeute an Tolan, sei jedoch der von uns eingehaltene Arbeitsvorgang kurz skizziert. 21.5 g α, β -Diphenyl- α, β -Dibromäthan⁹ wurden mit einer Lösung von 21.5 g KOH in 120 g 96%igem Alkohol 20 Stunden unter Rückfluß gekocht. Die ursprünglich weiße Suspension macht sehr bald einer etwas braun gefärbten Lösung Platz unter gleichzeitiger Abscheidung von KBr. Nach beendeter Reaktion wird von den abgeschiedenen Salzen noch heiß filtriert und im Filtrat unter allmählicher Zugabe von Wasser Tolan in Form gelblicher Blättchen ausgeschieden. Man saugt auf grobporigem Filter ab, preßt den Kuchen zwischen Filtrierpapier, löst noch einmal in 80%igem Alkohol, so daß eine bei 55° gesättigte Lösung entsteht, setzt Tierkohle zu und filtriert. Durch Eintauchen

⁸ H. LIMPRICHT, Ann. 145, S. 347.

⁹ J. WISLICENUS, F. SEELER, Ber. D. ch. G. 28, S. 2694.

in kaltes Wasser und schließlich in eine Kältemischung wird die Kristallisation vervollständigt. Die Mutterlauge enthält nur mehr geringe Mengen ölicher Bestandteile. Das Präparat wird nun bei 160° sublimiert, das rein weiße Sublimat (6.5 g) noch einmal aus der dreifachen Menge Alkohol umkristallisiert. F.P. 60 bis 61°; Ausbeute 6 g, d. i. 52% der theoretisch möglichen.

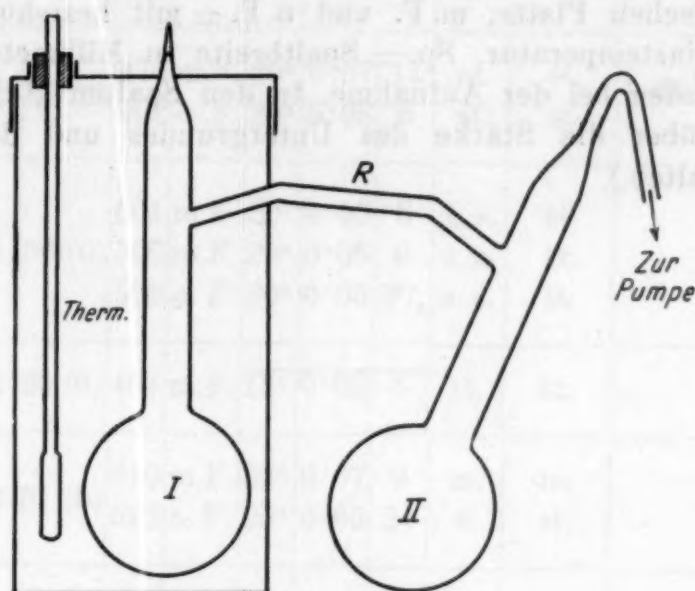


Fig. 4.

Für die Aufnahme wurde die Substanz noch einmal in der wie oben beschriebenen Apparatur (Fig. 4) bei 165° und 15 mm Druck destilliert.

Isostilben ($\text{ArHC} = \text{CHAr}$, Cis) (Tabelle 121).

Zur Gewinnung dieser Substanz bedienten wir uns der eleganten Methode von STRAUSS¹⁰, welche im wesentlichen darin besteht, daß Tolan in alkoholischer Lösung 170 Stunden unter Lichtabschluß mit verkupfertem Zinkstaub gekocht wird. Wir verwendeten Tolan in dem hohen Reinheitsgrad, wie er für Ramanaufnahmen benötigt wird. Bei der Vakuumfraktionierung erfolgte der Übergang des Isostilbens unter 21 mm Druck bei 154.5 bis 158° (STRAUSS gibt an: 152 bis 157°). Das Destillat wurde noch ein zweitesmal fraktioniert und der zwischen 154 und 154.5° (21 mm) übergehende Anteil¹¹ für die Aufnahme verwendet. Die weitere Charakterisierung der Verbindung erfolgte auf die übliche Weise durch Überführung in Stilben im Sonnenlicht bei Gegenwart geringer Mengen Bromdampfes, wobei unter fühlbarer Wärmeentwicklung die Umlagerung erfolgt.

B. Die Spektralaufnahmen.

In den Tabellen 119 bis 125, deren Numerierung an die vorhergehenden Mitteilungen in diesen Berichten anschließt, sind solche Linien,

¹⁰ F. STRAUSS, Ann. 342, S. 261.

¹¹ In der Arbeit von STRAUSS findet sich die wohl irrtümliche Angabe, daß die Fraktion I der ersten Destillation (152° bis 157°) bei der zweiten Destillation eine Fraktion 142° bis 143° gäbe; es wird richtig heißen: 152° bis 153°.

die trotz Filtrierung des Erregerlichtes (Hg-Lampe, Filter = Chinosollösung) erhalten bleiben, mit Stern bezeichnet. In den Tabellen 119, 120 sind die zum Lösungsmittel (Alkohol) gehörigen Ramanlinien mit *A* bezeichnet. Über die bei den einzelnen Aufnahmen gültigen Bedingungen orientiert die nachfolgende Tabelle der Aufnahmsdaten. (*n* = Zahl der Streulinien, daneben in Klammer die Zahl der nicht zugeordneten; Pl. Nr. = Nummer der photographischen Platte; m. F. und o. F. = mit beziehungsweise ohne Filter; ϑ = Celsiustemperatur, Sp. = Spaltbreite in Millimeter, *t* = Expositionszeit in Stunden bei der Aufnahme. In den Spalten „U“ und „Str. Sp.“ sind Angaben über die Stärke des Untergrundes und des Streulinienpektrums enthalten.)

Tabelle der Aufnahmsdaten.

Substanz	Tab. Nr.	<i>n</i>	Pl. Nr.	<i>F</i>	δ	Sp.	<i>t</i>	<i>U</i>	Str. Sp.	Bemerkung
Dibrom-äthylen (Cis)	119	43 (1)	475 483	m.F. o. F.	20° 20°	0·07 0·08	10 10	s. m.	m. st.	} gelöst in C ₂ H ₅ .OH (32·5%)
Dibrom-äthylen (Trans)	120	39 (1)	474 482	m.F. o. F.	20° 20°	0·07 0·08	11 6	m. st.	st. st.	
Isostilben (Cis)	121	56 (0)	501	m.F.	20°	0·05	6	s. s.	st.	
			502	m.F.	20°	0·05	6	s. s.	st.	
			503	o. F.	20°	0·05	3 $\frac{3}{4}$	s. s.	st.	
Stilben (Trans)	122	20 (0)	484	m.F.	13°	0·05	6	st.	st.	
Diphenyl-methan	123	31 (0)	510	m.F.	22°	0·07	9	m.	m.	
			512	o. F.	25°	0·05	24	s.	st.	
Diphenyl-äthan	124	45 (2)	508	m.F.	60°	0·08	10	s.	m.	} geschmolzen
			509	o. F.	60°	0·08	6	st.	m.	
Tolan	125	41 (0)	494	m.F.	70°	0·05	10	m.	s. st.	geschmolzen

Tabelle 119.

Cis-Dibrom-Äthylen; 32·5% in Alkohol. Platte 475, 483.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
24599	1	<i>k</i> —106	22568	3*	<i>e</i> —370	21649	4 b.	<i>i</i> —2867 <i>A</i>
24462	5	<i>q</i> —2926 <i>A</i>	22507	1*	<i>e</i> —431 <i>A</i>	21593	2	<i>i</i> —2923 <i>A</i>
24418	6 b.	<i>q</i> —2970 [<i>p, o</i>] <i>A</i>	22476	2*	<i>e</i> —462	21549	2	<i>i</i> —2967 <i>A</i>
24367	2	<i>p</i> —2986 [<i>o</i>] <i>A</i>	22417	0	<i>f</i> —578	21488	6 b.*	<i>e</i> —1450 <i>A</i>
24321	0	<i>o</i> —2972 <i>A</i>	22359	8*	<i>e</i> —579	21460	1*	?
24125	2	<i>k</i> —580	22113	0*	<i>f</i> —882 <i>A</i>	21358	5*	<i>e</i> —1580
23824	4	<i>k</i> —881 <i>A</i>	22057	10*	<i>e</i> —881 <i>A</i>	20061	4*	Hg; <i>e</i> —2877 <i>A</i>
23655	2	<i>k</i> —1050 <i>A</i>	21996	$\frac{1}{2}$ b.	<i>g</i> —1043? <i>A</i>	20010	5*	<i>e</i> —2928 <i>A</i>
23607	2	<i>k</i> —1098 <i>A</i>	21891	3*	<i>e</i> —1047 <i>A</i>	19963	3*	<i>e</i> —2975 <i>A</i>
23552	2	<i>k</i> —1153	21845	2*	<i>e</i> —1093 <i>A</i>	18096	0*	<i>c</i> —212 (Trans!)
23430	$\frac{1}{2}$ s. b.	<i>k</i> —1275 <i>A</i>	21830	10 b.	<i>k</i> —2875 <i>A</i>	17934	1*	<i>c</i> —374
23250	4 b.	<i>k</i> —1455 <i>A</i>	21790	2*	<i>e</i> —1148	17851	1*	<i>c</i> —457
23117	4	<i>k</i> —1588	21783	12	<i>k</i> —2922 <i>A</i>	17724	3*	<i>c</i> —584
22826	5*	<i>e</i> —112	21737	8	<i>k</i> —2968 <i>A</i>			
22722	1*	<i>e</i> —216 (Trans!)	21668	1*	<i>e</i> —1270 <i>A</i>			

 $\Delta\nu'$ 109 (5), 372 (3), 460 (2), 580 (8), 1150 (2), 1584 (5).

Tabelle 120.

Trans-Dibrom-Äthylen; 64% in Alkohol. Platte 474, 482.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
24490	3	<i>k</i> —215	23213	0	?	21784	8	<i>k</i> —2921 <i>A</i>
24462	3	<i>q</i> —2926 <i>A</i>	23152	4*	<i>e</i> +214	21744	5	<i>k</i> —2961 <i>A</i>
24421	3	<i>q</i> —2967 [<i>o</i>] <i>A</i>	23123	3	<i>k</i> —1582	21697	5*	<i>e</i> —1241
24373	0	<i>o</i> —2920 <i>A</i>	22772	0*	<i>f</i> —223	21652	0	<i>i</i> —2864 <i>A</i>
24300	1	<i>q</i> —3088	22721	10*	<i>e</i> —217	21625	0	<i>k</i> —3080
23959	3	<i>k</i> —746	22501	0 b.*	<i>e</i> —437 <i>A</i>	21557	1/2	<i>i</i> —2959 <i>A</i>
23825	3	<i>k</i> —880 <i>A</i>	22352	1/4*	<i>e</i> —586 [Cis!]	21493	3 b.*	<i>e</i> —1445 <i>A</i>
23764	0	<i>i</i> —752	22246	0*	<i>f</i> —749	21364	4*	<i>e</i> —1574
23688	0*	<i>e</i> +750	22194	5*	<i>e</i> —744	20064	3*	<i>e</i> —2874 <i>A</i>
23651	0 b.	<i>k</i> —1054 <i>A</i>	22055	4*	<i>e</i> —883 <i>A</i>	20015	3*	<i>e</i> —2923 <i>A</i>
23607	0 b.	<i>k</i> —1098 <i>A</i>	21890	2*	<i>e</i> —1048 <i>A</i>	19965	2*	<i>e</i> —2973 <i>A</i>
23453	4	<i>k</i> —1252	21829	0*	<i>e</i> —1109 <i>A</i>	18088	6*	<i>c</i> —220
23251	3 b.	<i>k</i> —1454 <i>A</i>		5 b.	<i>k</i> —2876 <i>A</i>	17562	3*	<i>c</i> —746

 $\Delta\nu$ 218 (10), 748 (5), 1246 (5), 1578 (4), 3084 (1).

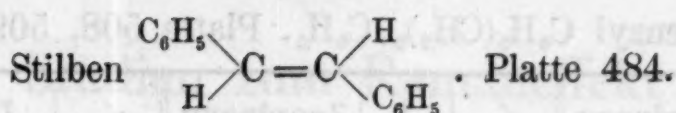
Tabelle 121.

Isostilben $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} = \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$. Platte 501, 502, 503.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
24304	4	<i>k</i> —401	23131	2	<i>k</i> —1574	21706	4*	<i>e</i> —1232
24146	5	Hg; <i>k</i> —559	23105	10	<i>k</i> —1600 [<i>i</i>]	21646	4 b.	<i>k</i> —3059
24090	1	<i>k</i> —615		5 b.*	<i>e</i> +167	21621	4 b.*	<i>e</i> —1317
23957	2	<i>k</i> —748 [<i>i</i>]	23075	18	<i>k</i> —1630 [<i>i</i>]	21535	1*	<i>e</i> —1403
23865	1	<i>k</i> —840	22776	10 s.b.*	<i>e</i> —162	21494	1*	<i>e</i> —1444
23782	0	<i>i</i> —734	22680	3*	<i>e</i> —258	21448	2*	<i>e</i> —1490
23735	8 b.	<i>k</i> —970	22539	8*	<i>e</i> —399	21404	1 b.*	<i>f</i> —1591 [<i>g</i>]
23700	10	<i>k</i> —1005	22381	7*	<i>e</i> —557	21368	3*	<i>e</i> —1570 [<i>f</i>]
23674	1	<i>k</i> —1031	22324	2*	<i>e</i> —614	21342	14*	<i>e</i> —1596
23550	3 b.	<i>k</i> —1155 [<i>i</i>]	22211	1*	<i>e</i> —727	21309	18*	<i>e</i> —1629
23512	4 s. b.	<i>k</i> —1193 [<i>i</i>]	22191	2*	<i>e</i> —747	18705	1*	<i>c</i> +397
23498	1*	<i>e</i> +560 [<i>i</i>]	22161	1*	<i>e</i> —777	18562	2*	<i>c</i> +254 [Hg]
23468	2 b.	<i>k</i> —1237	22096	1*	<i>e</i> —842	18477	3 b.*	<i>c</i> +169
23380	3 s. b.	<i>k</i> —1325	22032	1*	<i>f</i> —963	18144	6 b.*	<i>c</i> —164
23337	1*	<i>e</i> +399	21976	8*	<i>e</i> —962	18049	3*	<i>c</i> —259
23296	1	<i>k</i> —1409	21942	12*	<i>e</i> —996	17907	5*	<i>c</i> —401
23259	2	<i>k</i> —1446	21915	2*	<i>e</i> —1023	17749	3*	<i>c</i> —559
23213	2	<i>k</i> —1492	21793	4*	<i>e</i> —1145	17691	1*	<i>c</i> —617
23196	1*	<i>e</i> +258 [<i>i</i>]	21750	4 s.b.*	<i>e</i> —1188			

$\Delta\nu$ 166 (10 b.), 257 (3), 399 (8), 558 (7), 615 (2), (727) (1), 743 (2), (777) (1), 841 (1), 965 (8), 1000 (10), 1027 (2), 1150 (4), 1190 (4 s. b.), 1235 (4), 1321 (4 b.), 1406 (1), 1445 (1), 1491 (2), 1572 (3), 1596 (10), 1630 (8) (3059) (4 b.).

Tabelle 122.



ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
23516	$\frac{1}{4}$	<i>k</i> —1189	21985	4	<i>f</i> —1010	21452	3	<i>e</i> —1486 [<i>g</i>]
23110	3	<i>k</i> —1595	21941	10	<i>e</i> —997	21407	3	<i>f</i> —1588 [<i>g</i>]
22711	1 b.	<i>e</i> —227	21849	$\frac{1}{4}$	<i>g</i> —1190	21347	15	<i>e</i> —1591 [<i>f</i>]
22536	$\frac{1}{4}$	<i>e</i> —402	21807	1	<i>f</i> —1188	21307	15	<i>e</i> —1631
22321	3	<i>e</i> —617	21754	15	<i>e</i> —1184	18084	$\frac{1}{4}$	<i>c</i> —224
22091	2 b.	<i>e</i> —847	21617	5 b.	<i>e</i> —1321	17685	0	<i>c</i> —623
22033	0	<i>g</i> —1006	21497	3	<i>e</i> —1441			

$\Delta\nu$ 226 (1 b.), 402 ($\frac{1}{4}$), 620 (3), 847 (2 b.), 1004 (10), 1188 (15), 1321 (5 b.), 1441 (3), 1486 (3), 1590 (15), 1632 (15).

Tabelle 123.

Diphenylmethan $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Platte 510, 512.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
23220	0	<i>e</i> +282	22117	4 b.	<i>e</i> —821	19884	4	Hg; <i>e</i> —3054
23170	3	Hg; <i>e</i> +232	22024	0	<i>g</i> —1015	18107	1	<i>c</i> —201
23132	1	<i>e</i> +194	21988	1	<i>f</i> —1007	18074	2	<i>c</i> —234
22786	$\frac{1}{2}$	<i>f</i> —209	21923	8	<i>e</i> —1015	18015	2	<i>c</i> —293
22739	4	<i>e</i> —199	21901	4	<i>e</i> —1037	17854	$\frac{1}{2}$	<i>c</i> —454
22700	4 b.	<i>e</i> —238 [<i>f</i>]	21793	2	<i>e</i> —1145	17756	1	<i>c</i> —552
22647	2	<i>e</i> —291	21763	4 b.	<i>e</i> —1175	17686	2	<i>c</i> —622
22476	1	<i>e</i> —462	21511	2	<i>e</i> —1427	17561	1	<i>c</i> —747
22382	2	<i>e</i> —556	21345	6 b.	<i>e</i> —1593	17484	1	<i>c</i> —824
22314	4 b.	<i>e</i> —624	20083	0	<i>e</i> —2855			
22193	4	<i>e</i> —745	20023	1	<i>e</i> —2915			

ν' 201 (4), 235 (4 b.), 289 (2), 458 (1), 553 (2), 623 (4 b.), 746 (4), 822 (4 b.), 1012 (8), (1037) (4), (1145) (2), (1175) (4 b.), (1427) (2), (1593) (6 b.), (2855) (0), (2915) (1), (3054) (4).

Tabelle 124.

Dibenzyl $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$. Platte 508, 509.

[illegible]

Tabelle 125.

Tolan $\text{C}_6\text{H}_5.\text{C}\equiv\text{C}.\text{C}_6\text{H}_5$. Platte 494.

[illegible]

Studien zum Ramaneffekt

XVII. Über die möglichen Kraftverteilungen im mechanischen Modell eines dreiatomigen Moleküls

Von

MICHAEL RADAKOVIC

(Mit 5 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 28. Jänner 1932)

Die einfachen Molekülmodelle, die man der Deutung der Ramanspektren zugrunde legt, sind mechanische, aus Massenpunkten gebildete Systeme, die um eine Lage stabilen Gleichgewichtes kleine Schwingungen ausführen. Während man für die Wahl der Gleichgewichtskonfiguration der Massenpunkte in dem chemischen und physikalischen Verhalten des darzustellenden Moleküls Anhaltspunkte findet, ist man in Hinsicht der Kräfte, die die Schwingungen des Modells um seine Gleichgewichtslage bestimmen, auf versuchsweise einzuführende Annahmen angewiesen.

Bisher hat man nur drei Grundformen von Kraftverteilungen im Molekül behandelt¹.

1. *Das Zentralkraftsystem* (BJERRUM). Die Massenpunkte sind in ihrer Gleichgewichtslage durch ungespannte Federn verbunden, die bei einer Verzerrung des Systems den Veränderungen der Seiten widerstreben.

2. *Das Valenzkraftsystem* (BJERRUM). Außer den in den Verbindungsgeraden der Massenpunkte liegenden Federn, die aber nur in den Valenzrichtungen als bestehend angenommen werden, treten noch bei einer Änderung bestimmter Winkel im Modell rückführende Drehmomente auf.

3. *Die Annahme von DENNISON*. Das Zentralkraftsystem wird durch die Annahme erweitert, daß in der Gleichgewichtslage zwischen den Massenpunkten Kräfte wirken, die von Null verschieden sind. Da diese Kräfte aber in jedem Massenpunkt in der Gleichgewichtslage des Systems die Resultierende Null er-

¹ Vgl. K. W. F. KOHLRAUSCH, Der Smekal-Raman-Effekt (Struktur der Materie, Bd. XII), Kapitel VI, und die dort angegebene Literatur; im folgenden abgekürzt zitiert unter S. R. E.

geben müssen, läßt sich diese Annahme nicht für jedes Molekülmodell durchführen. Sie ist beispielsweise anwendbar auf den Fall dreier Massenpunkte in einer Geraden, aber nicht auf den Fall dreier Massenpunkte, die im Gleichgewicht ein Dreieck bestimmen.

Keine dieser drei Grundformen hat in der Anwendung vollkommen befriedigt. Gegen die letzte wurde überdies der prinzipielle Einwand gemacht, daß sie gegen die Vorstellung einer stetigen Veränderlichkeit der Eigenschaften eines Moleküls bei einer stetigen Veränderung seiner Form und seines Kraftfeldes verstößt. Die DENNISONSCHE Annahme würde beispielsweise für den Fall dreier Punkte in gestreckter Lage eine von der Größe der im Gleichgewicht wirkenden Kraft abhängige Schwingung ergeben, die aber verschwinden müßte, wenn man die Gleichgewichtsgestalt des Moleküls aus der gestreckten Lage in eine beliebig wenig von ihr verschiedene Dreiecksgestalt übergehen ließe².

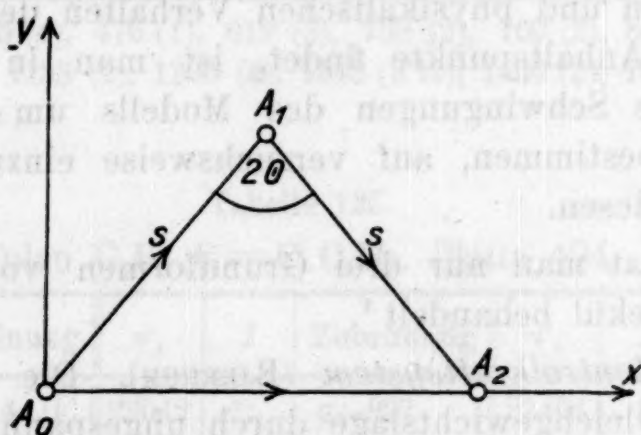


Fig. 1.

Bei diesem Sachverhalt scheint es angebracht zu sein, die Frage zu untersuchen, welche Kraftverteilungen überhaupt bei einem Modell von vorgegebener Gleichgewichtslage möglich sind. Diese Frage soll im folgenden für ein System von drei Massenpunkten untersucht werden, deren Konfiguration im Gleichgewicht ein gleichschenkeliges Dreieck ist. Es entspricht dies einem Molekül vom Typus MN_2 .

Das gleichschenkelige Dreieck A_0, A_1, A_2 (Fig. 1), dessen Schenkel $A_0A_1 = A_1A_2 = s$ und dessen Winkel an der Spitze 2θ sein mögen, bilde die Ruhelage der drei Massen: der Masse M in A_1 und der beiden gleichen Massen m in A_0 und in A_2 . Die Koordinaten sind

$$A_0(0,0), A_1(s \cdot \sin \theta, s \cdot \cos \theta), A_2(2s \cdot \sin \theta, 0).$$

² S. R. E., S. 177 und 199.

Eine zu der Gleichgewichtslage benachbarte Lage der drei Massenpunkte habe die Koordinaten

$$P_0(x_0, y_0), P_1(s \sin \odot + x_1, s \cos \odot + y_1), P_2(2s \sin \odot + x_2, y_2),$$

wobei wegen der Beschränkung auf kleine Schwingungen des Systems die sechs Größen $x_0, y_0, x_1, y_1, x_2, y_2$ als kleine Größen zu betrachten sind. Die durch die Verrückung des Systems entstehenden Verlängerungen der Seiten sind in erster Annäherung:

$$\left. \begin{aligned} \text{für } \overline{A_0 A_1}: \xi_{01} &= (x_1 - x_0) \sin \odot + (y_1 - y_0) \cos \odot \\ \text{für } \overline{A_1 A_2}: \xi_{12} &= (x_2 - x_1) \sin \odot - (y_2 - y_1) \cos \odot \\ \text{für } \overline{A_0 A_2}: \xi_{02} &= (x_2 - x_0) \end{aligned} \right\}. \quad (1)$$

Für die Änderung $d\odot$ des Winkels \odot bei dieser Verzerrung des Systems erhält man aus dem Kosinussatz

$$\begin{aligned} d\odot &= \frac{1}{2s \cos \odot} [\xi_{02} - (\xi_{01} + \xi_{12}) \sin \odot] = \\ &= \frac{1}{2s} [(x_2 - x_0) \cos \odot - (2y_1 - y_0 - y_2) \sin \odot]. \end{aligned} \quad (1)$$

Das Potential des Systems ist in der Umgebung der Gleichgewichtslage durch eine quadratische Form der sechs Größen x_0 bis y_2 gegeben:

$$\begin{aligned} V = & \frac{1}{2} a_{00} x_0^2 + a_{01} x_0 y_0 + a_{02} x_0 x_1 + a_{03} x_0 y_1 + a_{04} x_0 x_2 + a_{05} x_0 y_2 + \\ & + \frac{1}{2} a_{11} y_0^2 + a_{12} y_0 x_1 + a_{13} y_0 y_1 + a_{14} y_0 x_2 + a_{15} y_0 y_2 + \\ & + \frac{1}{2} a_{22} x_1^2 + a_{23} x_1 y_1 + a_{24} x_1 x_2 + a_{25} x_1 y_2 + \\ & + \frac{1}{2} a_{33} y_1^2 + a_{34} y_1 x_2 + a_{35} y_1 y_2 + \\ & + \frac{1}{2} a_{44} x_2^2 + a_{45} x_2 y_2 + \\ & + \frac{1}{2} a_{55} y_2^2. \end{aligned}$$

Die 21 Koeffizienten dieser quadratischen Form sind in dem vorliegenden Fall nicht willkürlich wählbar, sondern unterliegen einer Reihe von Bedingungen.

Die erste Gruppe dieser Bedingungen ist durch den Umstand gegeben, daß das Massensystem durch die in ihm wirkenden inneren Kräfte keine Beschleunigung seines Schwerpunktes und keine Drehung in seiner Ebene erfahren darf. Es müssen daher die Resultierende aller Kräfte und das resultierende Drehmoment für jede der Größen $x_0 \dots y_2$ verschwinden oder es müssen die Gleichungen

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial V}{\partial x_0} + \frac{\partial V}{\partial x_1} + \frac{\partial V}{\partial x_2} &= 0 \\ \frac{\partial V}{\partial y_0} + \frac{\partial V}{\partial y_1} + \frac{\partial V}{\partial y_2} &= 0 \\ \frac{\partial V}{\partial y_1} + 2 \frac{\partial V}{\partial y_2} - \cotg \odot \cdot \frac{\partial V}{\partial x_1} &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (I)$$

gelten, von denen die letzte das Verschwinden des resultierenden Drehmomentes in erster Annäherung ausdrückt. Jede der drei Gleichungen (I) muß für jede Systemlage, also für beliebige Werte der Verschiebungen $x_0 \dots y_2$ zu Recht bestehen und ergibt daher sechs Gleichungen für die Koeffizienten $a_{\lambda\mu}$. Nachdem die 18 Koeffizientenrelationen, die aus (I) folgen, nicht alle voneinander unabhängig sind, bleiben nach ihrer Auflösung noch sechs Koeffizienten $a_{\lambda\mu}$ frei wählbar.

Die nächste Gruppe von Bedingungen, denen die Koeffizienten des Potentials genügen müssen, entspringt dem Umstand, daß die beiden gleichen Massen m im Molekül in Hinsicht auf die Kraftverhältnisse die gleiche Rolle spielen. Eine durch die Wahl der Verschiebungen

$$x_0 = a; y_0 = b; x_1 = c; y_1 = d; x_2 = e; y_2 = f$$

bestimmte Verzerrung des Systems und die ihr durch die Wahl

$$x_0 = -e; y_0 = f; x_1 = -c; y_1 = d; x_2 = -a; y_2 = b$$

zugeordnete Verzerrung müssen denselben Wert des Potentials ergeben, da bei beiden die relativen Stellungen der Massen m und M zueinander dieselben sind.

Man erhält durch Auswertung dieser Bedingung die folgenden Koeffizientenrelationen:

$$\begin{array}{lll} a_{14} = -a_{05} & a_{25} = -a_{12} & a_{44} = a_{00} \\ a_{23} = 0 & a_{34} = -a_{03} & a_{45} = -a_{01} \\ a_{24} = a_{02} & a_{35} = a_{13} & a_{55} = a_{11} \end{array}$$

Diese neun Relationen zusammen mit den 18 aus (I) entspringenden Gleichungen zwischen den Koeffizienten ergeben, daß nur vier Koeffizienten $a_{00}, a_{01}, a_{11}, a_{22}$ willkürlich bleiben, durch die alle übrigen sich ausdrücken lassen. Man erhält so als allgemeinste Form des Potentials:

$$\begin{aligned} V = & \frac{1}{2} a_{00} x_0^2 + a_{01} x_0 y_0 - \frac{a_{22}}{2} x_0 x_1 + \left(-2 a_{01} + \frac{1}{2} \cotg \odot \cdot a_{22} \right) x_0 y_1 + \\ & + \left(\frac{a_{22}}{2} - a_{00} \right) x_0 x_2 + \left(a_{01} - \frac{1}{2} \cotg \odot \cdot a_{22} \right) x_0 y_2 + \frac{1}{2} a_{11} y_0^2 - \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & -\frac{1}{2} \cotg \odot \cdot a_{22} y_0 x_1 + \left(-2 a_{11} + \frac{1}{2} \cotg^2 \odot \cdot a_{22} \right) y_0 y_1 + \\
 & + \left(-a_{01} + \frac{1}{2} \cotg \odot \cdot a_{22} \right) y_0 x_2 + \\
 & + \left(a_{11} - \frac{1}{2} \cotg^2 \odot \cdot a_{22} \right) y_0 y_2 + \frac{1}{2} a_{22} x_1^2 - \\
 & - \frac{a_{22}}{2} x_1 x_2 + \frac{1}{2} \cotg \odot \cdot a_{22} x_1 y_2 = \frac{1}{2} \left(4 a_{11} - \cotg^2 \odot \cdot a_{22} \right) y_1^2 + \\
 & + \left(2 a_{01} - \frac{1}{2} \cotg \odot \cdot a_{22} \right) y_1 x_2 + \left(-2 a_{11} + \frac{1}{2} \cotg^2 \odot \cdot a_{22} \right) y_1 y_2 + \\
 & + \frac{1}{2} a_{00} x_2^2 - a_{01} x_2 y_2 + \frac{1}{2} a_{11} y_2^2.
 \end{aligned}
 \tag{I}$$

Ordnet man die Glieder nach den vier Konstanten, so erhält man

$$\begin{aligned}
 V = & \frac{1}{2} a_{00} (x_2 - x_0)^2 + a_{01} (x_2 - x_0) (2 y_1 - y_0 - y_2) + \\
 & + \frac{1}{2} a_{11} (2 y_1 - y_0 - y_2)^2 - \frac{a_{22}}{2 \sin^2 \odot} \cdot \xi_{01} \xi_{12}.
 \end{aligned}$$

Eine Beschränkung in der Wahl der vier Konstanten des Potentials ist weiters durch die Forderung gegeben, daß die Ruhelage des Systems eine Lage stabilen Gleichgewichtes sein soll, um die das System kleine Schwingungen ausführt.

Die Bedingungen (I) ergeben, daß das Potential bei Translationen und Drehungen des Systems ungeändert bleibt. Schließt man aber Translationen und Drehungen aus, indem man fordert, daß nur solche Verrückungen zulässig sein sollen, bei denen der Schwerpunkt des Systems in Ruhe bleibt und sein Impulsmoment verschwindet, so erhält man für die bei Einhaltung dieser Einschränkung möglichen Verrückungen der Systempunkte die Beziehungen:

$$\left. \begin{aligned}
 x_0 + \mu x_1 + x_2 &= 0 \\
 y_0 + \mu y_1 + y_2 &= 0 \\
 \mu y_1 + 2 y_2 - \mu \cotg \odot \cdot x_1 &= 0
 \end{aligned} \right\}, \tag{2}$$

wobei das Verhältnis der Massen

$$\frac{M}{m} = \mu$$

gesetzt worden ist.

Infolge dieser Beziehungen geht das Potential in eine quadratische Form von drei Variablen, etwa von $x_1 x_2 y_2$ über, die, damit das System Schwingungen ausführt, positiv definit sein muß. Diese Forderung bedingt Beschränkungen in der Wahl der vier Konstanten des Potentials.

Es empfiehlt sich jedoch nicht, diese Bedingungen schon an dieser Stelle zu formulieren. Man kann die hiezu nötigen, zwar elementaren, aber umständlichen Rechnungen sich ersparen, wenn man zunächst annimmt, daß die Konstanten bereits so gewählt seien, daß das System kleine Schwingungen ausführt und unter dieser Annahme die Schwingungszahlen berechnet. Die gesuchten Bedingungen für die Konstanten a_{00} , a_{01} , a_{11} , a_{22} findet man dann als Bedingungen dafür, daß die drei Schwingungszahlen des Systems reell sind.

Die Berechnung der Schwingungszahlen erfolgt am einfachsten durch Aufstellung der drei Differentialgleichungen

$$M\ddot{x}_1 = -\frac{\partial V}{\partial x_1}; \quad m\ddot{x}_2 = -\frac{\partial V}{\partial x_2}; \quad m\ddot{y}_2 = -\frac{\partial V}{\partial y_2},$$

in deren rechten Seiten man mit Hilfe der Gleichungen (2) die unabhängigen Veränderlichen x_1 , x_2 , y_2 einführt. Bezeichnet man die Schwingungszahl in 2π Sekunden mit n , so erhält man unter Benutzung der Abkürzungen

$$\alpha = 4a_{00} - a_{22}; \quad \beta = 4a_{01} - a_{22} \cot g \odot; \quad \gamma = 4a_{11} - a_{22} \cot g^2 \odot$$

zur Berechnung der drei Schwingungszahlen des Systems die Gleichung:

$$\left[n^2 - \frac{a_{22}}{M} \left(1 + \frac{\mu}{2 \sin^2 \odot} \right) \right] \cdot \left[(n^2)^2 - \frac{n^2}{2m} \left(\alpha + \frac{\mu+2}{\mu} \gamma \right) + \frac{\mu+2}{4\mu m^2} (\alpha\gamma - \beta^2) \right] = 0. \quad (\text{II})$$

Diesen Gleichungen entnimmt man, daß die drei Schwingungszahlen des Systems nur dann alle reell sind, wenn die vier Konstanten a_{00} , a_{01} , a_{11} , a_{22} den Ungleichungen

$$\alpha_{22} > 0, \quad \alpha > 0, \quad \gamma > 0, \quad \alpha\gamma - \beta^2 > 0 \quad (\text{III})$$

genügen. Es sind dies zugleich die gesuchten Bedingungen dafür, daß das Potential des Systems, dargestellt als Funktion der drei Variablen x_1 , x_2 , y_2 , positiv definitiv ist.

Für den weiter unten benutzten Spezialfall $\odot = \frac{\pi}{2}$, also für den Fall, daß die drei Massen in ihrer Ruhelage in einer Geraden liegen, erhält man das Potential

$$V = \frac{1}{2} a_{00} (x_2 - x_0)^2 + a_{01} (x_2 - x_0) (2y_1 - y_0 - y_2) + \frac{1}{2} a_{11} (2y_1 - y_0 - y_2)^2 - \frac{a_{22}}{2} (x_1 - x_0) (x_2 - x_1)$$

und die Gleichung zur Bestimmung der Schwingungszahlen

$$\left[n^2 - \frac{\mu + 2}{2M} a_{22} \right] \cdot \left[(n^2)^2 - \frac{n^2}{2m} \left(\alpha + 4 \frac{\mu + 2}{\mu} a_{11} \right) + \frac{\mu + 2}{\mu m^2} (\alpha a_{11} - 4 a_{01}^2) \right] = 0 \quad (\text{II}')$$

mit den Beschränkungen:

$$a_{22} > 0; \alpha = 4 a_{00} - a_{22} > 0; a_{11} > 0; \alpha a_{11} - 4 a_{01}^2 > 0 \quad (\text{III}')$$

für die Wahl der vier Konstanten.

Die Formel (II) für die Schwingungszahlen legt es nahe, an Stelle der bisher benutzten Konstanten a_{00} , a_{01} , a_{11} die Größen α , β , γ einzuführen. Setzt man

$$a_{00} = \frac{1}{4} (\alpha + a_{22}); \quad a_{01} = \frac{1}{4} (\beta + a_{22} \cotg \odot); \quad a_{11} = \frac{1}{4} (\gamma + a_{22} \cotg^2 \odot),$$

so erhält das Potential die Gestalt

$$V = \frac{\alpha}{8} (x_2 - x_0)^2 + \frac{\beta}{4} (x_2 - x_0) (2 y_1 - y_0 - y_2) + \frac{\gamma}{8} (2 y_1 - y_0 - y_2)^2 + \frac{a_{22}}{8 \sin^2 \odot} (\xi_{01} - \xi_{12})^2. \quad (\text{IV})$$

Von den vier Konstanten sind drei: α , γ und a_{22} , positiv und von Null verschieden zu wählen, während die Wahl von β durch die Relation $\alpha \gamma - \beta^2 > 0$ eingeschränkt ist.

Die auf die Massen des Systems wirkenden Kräfte ergeben sich in der Form:

$$X_0 = - \frac{\partial V}{\partial x_0} = \frac{\alpha}{4} (x_2 - x_0) + \frac{\beta}{4} (2 y_1 - y_0 - y_2) + \frac{a_{22}}{4 \sin^2 \odot} (\xi_{01} - \xi_{12}) \sin \odot$$

$$Y_0 = - \frac{\partial V}{\partial y_0} = \frac{\beta}{4} (x_2 - x_0) + \frac{\gamma}{4} (2 y_1 - y_0 - y_2) + \frac{a_{22}}{4 \sin^2 \odot} (\xi_{01} - \xi_{12}) \cos \odot$$

$$X_1 = - \frac{\partial V}{\partial x_1} = - \frac{a_{22}}{2 \sin^2 \odot} (\xi_{01} - \xi_{12}) \sin \odot$$

$$Y_1 = - \frac{\partial V}{\partial y_1} = - \frac{\beta}{2} (x_2 - x_0) - \frac{\gamma}{2} (2 y_1 - y_0 - y_2)$$

$$X_2 = - \frac{\partial V}{\partial x_2} = - \frac{\alpha}{4} (x_2 - x_0) - \frac{\beta}{4} (2 y_1 - y_0 - y_2) + \frac{a_{22}}{4 \sin^2 \odot} (\xi_{01} - \xi_{12}) \sin \odot$$

$$Y_2 = -\frac{\partial V}{\partial y_2} = \frac{\beta}{4} (x_2 - x_0) + \frac{\gamma}{4} (2y_1 - y_0 - y_2) - \frac{a_{22}}{4 \sin^2 \odot} (\xi_{01} - \xi_{12}) \cos \odot.$$

Verschiebt man die an den Massenpunkten des Systems angreifenden Kräfte in die Eckpunkte der Gleichgewichtslage und setzt man

$$P = \frac{\beta}{4} (x_2 - x_0) + \frac{\gamma}{4} (2y_1 - y_0 - y_2)$$

$$Q = \frac{\alpha}{4} (x_2 - x_0) + \frac{\beta}{4} (2y_1 - y_0 - y_2)$$

$$R = \frac{a_{22}}{4 \sin^2 \odot} (\xi_{01} - \xi_{12}),$$

so erhält man unter der Annahme, daß P , Q und R positiv sind, das Bild der Fig. 2 für die Kraftverteilung im Molekül.

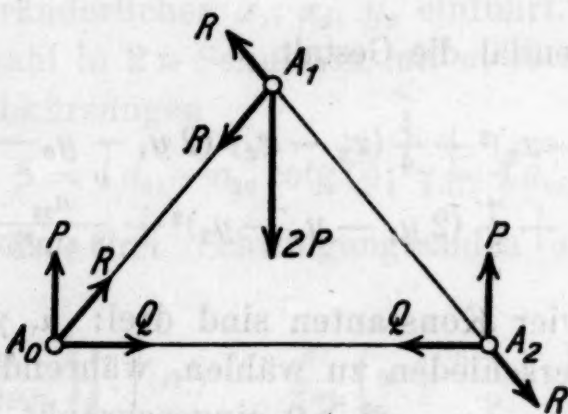


Fig. 2.

Wenn das Potential der inneren Kräfte eines Moleküls vom Typus MN_2 tatsächlich, wie der allgemeinste Fall fordert, vier Konstanten enthält, die unter Einhaltung einer beschränkenden Bedingung voneinander unabhängig gewählt werden können, dann wäre es, auch wenn die Gestalt der Gleichgewichtskonfiguration als bekannt angenommen werden könnte, nicht möglich, aus den Beobachtungen der Schwingungsfrequenzen Aufschlüsse über die Kraftverhältnisse im Molekül zu erhalten. Aus den beobachteten drei Schwingungszahlen bekäme man nur drei Konstanten, etwa α , a_{22} und γ als Funktionen der vierten, β , ausgedrückt.

Eine eindeutige Bestimmung der inneren Kräfte würde sich aus der Beobachtung der Schwingungsfrequenzen allein nur dann ergeben, wenn das Potential eine speziellere Form hat, so daß es nur drei oder weniger unabhängige Konstanten erhält, wenn also zwischen den vier Konstanten der allgemeinen Form eine oder mehrere Relationen als bestehend angenommen werden.

Man wird bei der Auswahl spezieller Potentiale solche Relationen einzuführen versuchen, die die vier Konstanten des allgemeinen Falles derart auf drei Konstante zurückführen, daß diese außer der Bedingung, positiv zu sein, keiner anderen, ihre Wahl quantitativ einschränkenden Bedingung unterliegen. Mit solchen neuen Konstanten muß dann das Potential, damit es immer positive Werte hat, als Summe von lauter Quadraten erscheinen. Diese Bemerkung gibt gleichzeitig einen Hinweis darauf, wie man am einfachsten vorzugehen hat, um Relationen zu suchen, die die vier Konstanten mit den beschränkenden Bedingungen

$$a_{22} > 0, \alpha > 0, \gamma > 0, \alpha\gamma - \beta^2 > 0$$

auf drei Konstante zurückführen, von denen nur gefordert wird, daß sie positiv seien.

a) Die einfachste, diesen Forderungen genügende Wahl ist die Annahme:

$$\beta = 0.$$

Setzt man aus formalen Gründen die übrigbleibenden positiven Konstanten in der Form

$$a_{22} = 2f \sin^2 \odot; \alpha = 4F; \gamma = 2p$$

an, so erhält man für das Potential

$$V = \frac{F}{2} (x_2 - x_0)^2 + \frac{p}{4} (2y_1 - y_0 - y_2)^2 + \frac{f}{4} (\xi_{01} - \xi_{12})^2$$

und für die Schwingungszahlen aus Gleichung (II):

$$\left[n^2 - \frac{2f}{M} \left(\sin^2 \odot + \frac{\mu}{2} \right) \right] \cdot \left[n^2 - \frac{2F}{m} \right] \cdot \left[n^2 - \frac{\mu + 2}{m\mu} p \right] = 0.$$

Die Kraftverteilung (vgl. Fig. 2) ist bestimmt durch die Werte:

$$P = \frac{p}{2} (2y_1 - y_0 - y_2); Q = F (x_2 - x_0); R = \frac{f}{2} (\xi_{01} - \xi_{12}).$$

Läßt man \odot zum Werte $\frac{\pi}{2}$ übergehen, so erhält man als Ruhelage die gestreckte Lage der drei Punkte. Das Potential wird

$$V = \frac{F}{2} (x_2 - x_0)^2 + \frac{p}{4} (2y_1 - y_0 - y_2)^2 + \frac{f}{4} (2x_1 - x_0 - x_2)^2.$$

Unter Benutzung der Identität

$$(2a - b - c)^2 = 2(a - b)^2 + 2(c - a)^2 - (c - b)^2$$

erhält man

$$V = \frac{p}{2} (y_1 - y_0)^2 + \frac{p}{2} (y_2 - y_1)^2 - \frac{p}{4} (y_2 - y_0)^2 + \\ + \frac{f}{2} \{ (x_1 - x_0)^2 + (x_2 - x_1)^2 + \frac{1}{4} (2F - f) (x_2 - x_0)^2 \}.$$

Das ist das Potential der DENNISONSCHE Annahme, solange $2F - f = 2f' > 0$ ist.

Wäre aber $f' < 0$ (vgl. das am Schluß dieser Schrift über das Größenverhältnis zwischen F und f Gesagte), so könnten immer noch Schwingungen bestehen, weil $F > 0$ ist. Die Kraftverteilung wäre aber dann insofern von der DENNISONSCHE Annahme abweichend, als zwischen den beiden gleichen Massen bei einer Änderung ihrer gegenseitigen Lage eine Kraft auftreten würde, die der Änderung proportional und so gerichtet wäre, daß sie eine Vergrößerung der Entfernung vermehren, bzw. eine Verkleinerung der Entfernung noch weiter verkleinern würde.

b) Als nächst einfache Annahme können die Wahlen

$$\alpha = 4F + 2f \sin^2 \odot; \quad \beta = 2f \sin \odot \cos \odot \\ \gamma = 2p + 2f \cos^2 \odot; \quad a_{22} = 2f \sin^2 \odot$$

dienen, wobei

$$\alpha\gamma - \beta^2 = 8F(p + f \cos^2 \odot) + 4fp \sin^2 \odot > 0$$

ist. Man erhält für das Potential:

$$V = \frac{F}{2} (x_2 - x_0)^2 + \frac{p}{4} (2y_1 - y_0 - y_2)^2 + \frac{f}{2} (\xi_{01}^2 + \xi_{12}^2)$$

und für die Schwingungszahlen:

$$\left[n^2 - \frac{2f}{M} \left(\sin^2 \odot + \frac{\mu}{2} \right) \right] \cdot \left[(n^2)^2 - \frac{n^2}{m} \left\{ 2F + f \left(1 + \frac{2}{\mu} \cos^2 \odot \right) + \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{\mu + 2}{\mu} p \right\} + \frac{\mu + 2}{\mu m^2} \{ 2F(p + f \cos^2 \odot) + fp \sin^2 \odot \} \right] = 0.$$

Die Kraftverteilung ergibt bei dieser Wahl der Konstanten das Bild der Fig. 3, wobei

$$Q_1 = F(x_2 - x_0) \\ P_1 = \frac{p}{2} (2y_1 - y_0 - y_2) \\ R_1 = f\xi_{01} \\ R_2 = f\xi_{12}$$

bedeuten.

Im Grenzfall $\odot = \frac{\pi}{2}$ geht dieser Fall in den Fall eines Mole-

küls in gestreckter Ruhelage und einer der DENNISONSCHEM Annahme³ entsprechenden Kraftverteilung über.

c) Die letzte Annahme war durch den Gedanken nahegelegt, daß man aus den in den drei ersten Summanden des Potentials auftretenden Variabelverbindungen

$(x_2 - x_0)^2$, $(x_2 - x_0) \cdot (2y_1 - y_0 - y_2)$ und $(2y_1 - y_0 - y_2)^2$ das Quadrat des Ausdruckes

$$(x_2 - x_0) \sin \odot + (2y_1 - y_0 - y_2) \cos \odot = \xi_{01} + \xi_{12}$$

durch passende Wahl der Faktoren herstellen kann.

Die Formel (1) weist darauf hin, daß auch der Ausdruck

$$(x_2 - x_0) \cos \odot - (2y_1 - y_0 - y_2) \sin \odot = 2s \cdot d \odot$$

eine einfache Bedeutung hat.

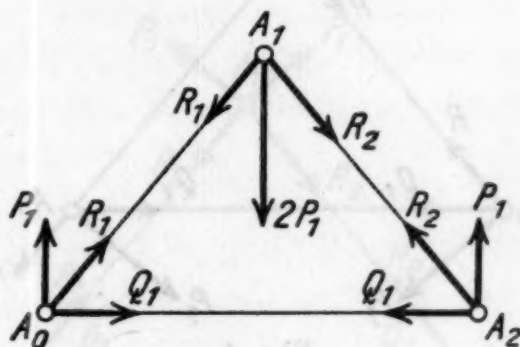


Fig. 3.

Man wird daher die Annahmen:

$$\alpha = 4F + \kappa \cos^2 \odot; \quad \beta = -\kappa \cos \odot \sin \odot$$

$$\gamma = \kappa \sin^2 \odot; \quad \alpha_{22} = 2f \sin^2 \odot$$

einführen, die den Bedingungen für die vier Koeffizienten entsprechen, da

$$\alpha \gamma - \beta^2 = 4F \kappa \sin^2 \odot > 0$$

ist. Man erhält für das Potential

$$V = \frac{F}{2} (x_2 - x_0)^2 + \frac{\kappa}{2} s^2 d \odot^2 + \frac{f}{4} (\xi_{01} - \xi_{12})^2$$

und für die Schwingungszahlen erhält man:

$$\left[n^2 - \frac{2f}{M} \left(\sin^2 \odot + \frac{\mu}{2} \right) \right] \cdot \left[(n^2)^2 - \frac{n^2}{2m} \left\{ 4F + \kappa \left(\cos^2 \odot + \frac{\mu + 2}{\mu} \sin^2 \odot \right) \right\} + \frac{\mu + 2}{\mu m^2} F \kappa \sin^2 \odot \right] = 0.$$

³ S. R. E., S. 175/176.

Die Kraftverteilung ergibt das Bild der Fig. 4, wobei

$$Q_1 = F(x_2 - x_0); R = \frac{f}{2}(\xi_{01} - \xi_{12}); P_1 = \frac{\kappa}{2} s d \odot$$

ist. Die vier Kräfte P_1 stehen senkrecht auf den Seiten s_{01} bzw. s_{12} und bestimmen Drehmomente, die eine Vergrößerung des Winkels $2\odot$ rückgängig zu machen suchen.

Für den Fall der gestreckten Lage der Punkte in der Gleichgewichtskonfiguration, also für $\odot = \frac{\pi}{2}$, erhält man für das Potential

$$V = \frac{F}{2}(x_2 - x_0)^2 + \frac{\kappa}{8}(2y_1 - y_0 - y_2)^2 + \frac{f}{4}(2x_1 - x_0 - x_2)^2$$

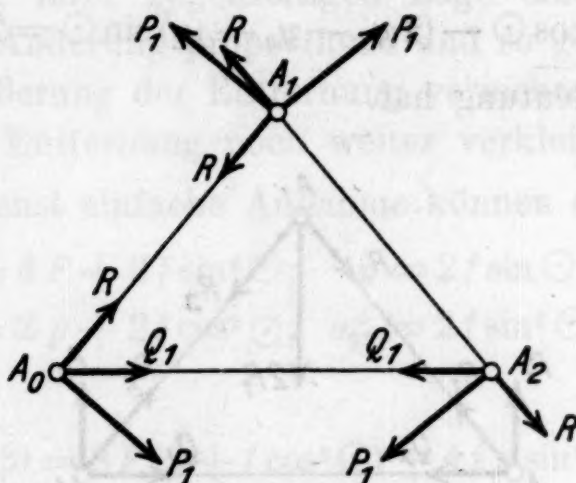


Fig. 4.

und für die Schwingungszahlen:

$$\left[n^2 - \frac{\mu + 2}{M} f\right] \cdot \left[n^2 - \frac{2F}{m}\right] \cdot \left[n^2 - \frac{\mu + 2}{2\mu m} \kappa\right] = 0,$$

also Verhältnisse, die denen des Falles a für $\odot = \frac{\pi}{2}$ entsprechen.

d) Man kann die Annahmen der beiden letzten Fälle verbinden und wählen

$$\alpha = 4F + \kappa \cos^2 \odot + 2f \sin^2 \odot; \quad \beta = -\kappa \sin \odot \cos \odot + 2f \sin \odot \cos \odot$$

$$\gamma = \kappa \sin^2 \odot + 2f \cos^2 \odot; \quad a_{22} = 2f \sin^2 \odot,$$

wobei

$$\alpha \gamma - \beta^2 = 4F(\kappa \sin^2 \odot + 2f \cos^2 \odot) + 2f \kappa > 0$$

ist.

Man erhält für das Potential

$$V = \frac{F}{2}(x_2 - x_0)^2 + \frac{\kappa}{2} s^2 d \odot^2 + \frac{f}{2}(\xi_{01}^2 + \xi_{12}^2).$$

Die Schwingungszahlen werden durch die Gleichung

$$\left[n^2 - \frac{2f}{M} \left(\sin^2 \odot + \frac{\mu}{2} \right) \right] \cdot \left[(n^2)^2 - \frac{n^2}{m} \left\{ 2F + \frac{\kappa}{2} \left(1 + \frac{2}{\mu} \sin^2 \odot \right) + f \left(1 + \frac{2}{\mu} \cos^2 \odot \right) \right\} + \frac{\mu + 2}{\mu m^2} \left\{ F (\kappa \sin^2 \odot + 2f \cos^2 \odot) + f \frac{\kappa}{2} \right\} \right] = 0$$

bestimmt.

Die Kraftverteilung ergibt das Bild der Fig. 5, in dem

$$Q_1 = F(x_2 - x_0)$$

$$R_1 = f \xi_{01}$$

$$R_2 = f \xi_{12}$$

$$P_1 = \frac{\kappa}{2} s \cdot d \odot$$

sind. Die Kräfte P_1 sind ebenso gerichtet wie in dem früheren Falle.

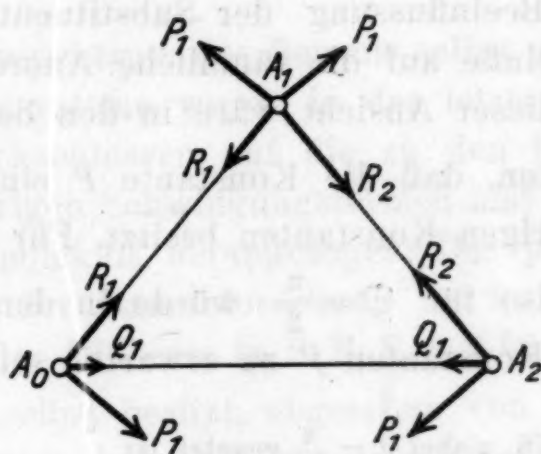


Fig. 5.

Es sind das die Formeln des Valenzkraftsystems von N. BJERRUM⁴, erweitert durch die Hinzunahme der Konstanten F , die bei BJERRUM gleich Null gesetzt worden ist. Der Übergang zu $\odot = \frac{\pi}{2}$ liefert eine der DENNISONSCHE Annahme entsprechende Kraftverteilung.

Die angeführten Beispiele lassen den Reichtum an möglichen Kraftverteilungen in Molekülen vom Typus MN_2 erkennen und zeigen die Tatsache, daß die DENNISONSCHE Annahme nicht einen isolierten Fall darstellt, sondern sich als Grenzfall für $\odot = \frac{\pi}{2}$ in verschiedene Fälle von Kraftverteilungen einordnen läßt.

Gibt man zu einem durch drei positive unabhängig voneinander wählbare Konstanten bestimmten Fall einer Kraftverteilung noch eine Relation zwischen den Konstanten vor, so erhält man

eine Kraftverteilung, die nur mehr zwei Konstanten enthält. So führt die Annahme $p=0$ im Falle b oder die Annahme $\alpha=0$ im Falle d zu dem Potential:

$$V = \frac{F}{2} (x_2 - x_0)^2 + \frac{f}{2} (\xi_{01}^2 + \xi_{12}^2)$$

mit den Schwingungszahlen:

$$\left[n^2 - \frac{2f}{M} \left(\sin^2 \odot + \frac{\mu}{2} \right) \right] \cdot \left[(n^2)^2 - \frac{n^2}{m} \left\{ 2F + f \left(1 + \frac{2}{\mu} \cos^2 \odot \right) \right\} + \right. \\ \left. + 2 \frac{\mu + 2}{\mu m^2} F f \cos^2 \odot \right] = 0.$$

Es entspricht dies dem Zentralkraftsystem für das gleichschenkelige Dreieck ⁵.

HÜCKEL ⁶ hat die Ansicht geäußert, daß die Lagen der mit einem Atom verbundenen Atome in *erster* Linie durch Symmetriebedingungen, die das Atom vorschreibt, festgelegt sind und daß eine gegenseitige Beeinflussung der Substituenten sich nur in untergeordnetem Maße auf die räumliche Anordnung auswirken kann. Im Sinne dieser Ansicht wäre in den behandelten Fällen $\odot < \frac{\pi}{2}$ zu erwarten, daß die Konstante F einen kleinen Wert gegenüber den übrigen Konstanten besitzt. Für den Fall der gestreckten Lage, also für $\odot = \frac{\pi}{2}$ würde in den Fällen a und c die Kleinheit der Konstanten f' zu erwarten sein.

⁴ S. R. E., S. 176, wobei $d = \frac{\alpha}{2}$ gesetzt ist.

⁵ S. R. E., S. 172.

⁶ W. HÜCKEL, Theoretische Grundlagen der organischen Chemie. Akad. Verl.-Ges., Bd. I. 1931, S. 34.

Studien zum Ramaneffekt

XVIII. Das Ramanspektrum organischer Substanzen
(Mehrfach substituierte Benzole, I. Teil)

Von

A. DADIEU, A. PONGRATZ

und

K. W. F. KOHLRAUSCH

korresp. Mitglied der Akademie der Wissenschaften

Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule in Graz

(Mit 2 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Februar 1932)

Das Ramanspektrum des Benzols selbst, seiner Derivate und verwandter Ringsysteme wurde in der letzten Zeit von einigen Autoren zu Rückschlüssen auf die zu den beobachteten Kernfrequenzen gehörigen Schwingungsformen und damit auf den Aufbau des Benzolmoleküls herangezogen. Der jetzige Stand dieses Spezialproblems der Ramanforschung ist kurz zusammengefaßt etwa der folgende: (Näheres in S. R. E.¹, § 58, S. 223.)

a) Benzol selbst besitzt, abgesehen von einigen schwachen und vielleicht durch Auftreten von Obertönen erklärbaren Linien die folgenden Hauptfrequenzen.

$$\alpha = 605 (3), \beta = 849 (1), \gamma = 991 (10), \delta = 1178 (3), \varepsilon = 1584 (3 b), \\ 1606 (1), \zeta = 2947 (2), \eta = 3060 (5, \text{dopp}).$$

Von diesen Linien sind γ und η sowohl durch ihre Stärke als auch dadurch ausgezeichnet, daß sie sich bei linear polarisiertem Erregerlicht als gut polarisiert erweisen (Depolarisationsfaktor $\rho_\gamma = 0.05$, $\rho_\eta = 0.4$) und daß sie bei zirkular polarisiertem Erregerlicht den Sinn der Zirkularpolarisation im Streulicht nicht umkehren; die übrigen Linien zeigen $\rho \sim 1$ und bewirken Umkehr.

b) Aus den Ramanspektren einer großen Zahl *monosubstituierter* Benzole ergibt sich:

¹ S. R. E. als abkürzende Hinweisung auf das Buch „Der Smekal-Raman-Effekt“ von K. W. F. KOHLRAUSCH, Springer, 1931.

erstens, daß mit Ausnahme von Linie β und ζ die übrigen Linien „beständig“ sind und bei Monoderivaten die Mittelwerte aufweisen:

$$\alpha = 616, \gamma = 1000, \delta = 1166, \varepsilon = 1595, \eta = 3060,$$

und daß eine im Benzol selbst nicht enthaltene „beständige“ Linie $\zeta = 1026$ neu hinzutritt;

zweitens², daß eine Anzahl von Linien neu auftritt, die in bezug auf ihre Lage eine unverkennbar gleichartige Abhängigkeit vom Substituenten aufweisen; um zu einer graphischen Darstellung zu gelangen, soll als Ursache dieser Beeinflussung eine mechanische angenommen und diese durch den in Schwingungsproblemen maßgebenden Ausdruck $\frac{f}{\mu}$ gemessen werden, wobei f die Federkraft zwischen dem C-Atom des Kernes und dem Atom X des Substituenten und μ die reduzierte Masse beider ist. ($\frac{f}{\mu}$ ist den an den Methylderivaten $\text{H}_3\text{C.X}$ gewonnenen Erfahrungen entnommen; S. R. E., Tab. 38, p. 154.) Trägt man $\frac{f}{\mu}$ in willkürlichen Einheiten als Abszisse, die betreffenden Kernfrequenzen in den Monoderivaten mit $\text{X} = \text{J}, \text{Br}, \text{SH}, \text{Cl}, \text{CH}_3, \text{OH}, \text{NH}_2$, als Ordinaten auf, dann erhält man die Kurven a bis e der Fig. 1, die zu den mit a bis e bezeichneten Ramanlinien der Fig. 1 unserer zitierten Abhandlung gehören. Dieses mehrfache Auftreten der qualitativ gleichen Abhängigkeit vom Substituenten ist wohl sicher mehr als Zufall und der Ausdruck einer noch unbekannten Gesetzmäßigkeit, durch die die Kernfrequenzen in Beziehung zur Art und zum Gewicht des Substituenten gebracht werden.

c) Aus den Ramanspektren einer größeren Zahl *disubstituierter* Benzole ergibt sich³: Von kleinen Lagenschwankungen abgesehen, bleiben nur die Linien $\eta = 3060$ und $\varepsilon = 1595$ unverändert. $\delta = 1166$ und $\alpha = 616$ fehlen manchmal, ohne daß bisher Gesetzmäßigkeiten erkennbar sind; übrigens handelt es sich um relativ schwache Linien. Die Linie $\zeta = 1026$ fehlt in allen Para- und in vielen Metaderivaten; in den Orthoderivaten ist sie sehr kräftig und nach etwa 1040 verschoben. Die stärkste Benzollinie $\gamma = 1000$ ist nur in den Metaderivaten vorhanden und *fehlt bei*

² A. DADIEU, K. W. F. KOHLRAUSCH, A. PONGRATZ, Mitteilung XVI, Wiener Ber. 140, 1931, S. 647.

³ A. DADIEU, F. JELE, K. W. F. KOHLRAUSCH, Mitteilung XIV, Wiener Ber. 140, 1931, S. 293; vgl. auch Fig. 66 in S. R. E., S. 228.

Ortho- und Parastellung. Aus diesem Verhalten zogen wir den Schluß, daß es sich um eine Schwingungsform handeln müsse, die durch Belastung eines C-Atoms allein oder zweier C-Atome in der Stellung 1, 3 oder konsequenterweise dreier C-Atome in der Stellung 1, 3, 5 nicht verändert wird und daher an diesen letztgenannten drei symmetrisch gelegenen Stellen Schwingungsknoten ausbilden kann. Die Linie $\epsilon = 1595$ schrieben wir wegen ihrer

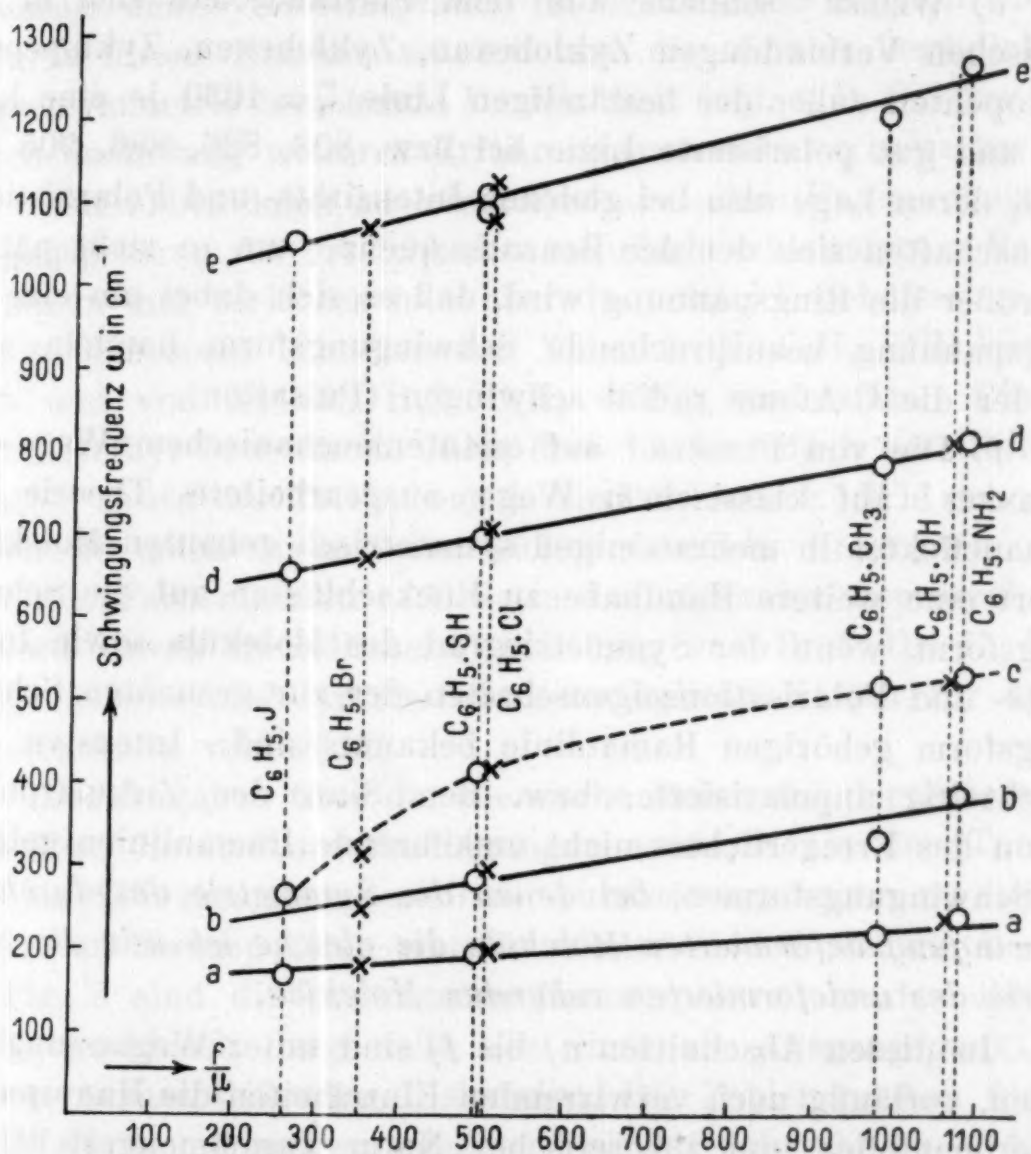


Fig. 1.

Konstanz und ihrer Lagengleichheit mit der $C = C$ -Frequenz in Äthylenkörpern und in Substanzen mit konjugierter Doppelbindung einer die $C = C$ -Bindung der KEKULESCHEN Benzolformel besonders beanspruchenden Schwingungsform zu.

d) BHAGAVANTAM⁴ folgert aus der geringen Depolarisation der Linie $\gamma = 1000$ einerseits, aus ihrem Nichtauftreten in ultraroter Absorption andererseits, daß es sich um eine optisch inaktive

⁴ S. BHAGAVANTAM, Ind. Journ. of Phys. 5, 1930, S. 615.

Schwingungsform handeln müsse, bei der wegen der Nichtstörung durch Monosubstitution je zwei C-Atome in der *Ringebene* gegeneinander schwingen. Dadurch, daß die Bewegung in der Ringebene und tangentiell zum Ring erfolgt, werden die zum Substituenten führenden Valenzfedern nur auf Verbiegung beansprucht. Die Linie $\epsilon = 1595$ wird als eine C-H-Deformations-schwingung angesehen.

e) WEILER⁵ schließt aus dem Umstand, daß sich in den zyklischen Verbindungen Zykhlohexan, Zykhlohexen, Zyklopentan, Zyklopenten außer der beständigen Linie $\zeta = 1030$ je eine kräftige und gut polarisierte Linie bei bzw. 803, 826, 886, 905 einstellt, deren Lage also bei gleichen Intensitäts- und Polarisations-eigenschaften sich der der Benzolfrequenz γ um so mehr nähert, je größer die Ringspannung wird, daß es sich dabei um eine die Ringspannung beanspruchende Schwingungsform handeln muß, bei der die C-Atome radial schwingen (Pulsation).

f) Die von PLACZEK⁶ auf quantenmechanischem Wege von CABANNES⁷ auf klassischem Wege ausgearbeitete Theorie des Ramaneffektes in mehratomigen symmetrisch gebauten Molekülen liefert eine weitere Handhabe zu Rückschlüssen auf die Schwingungsform, wenn der Symmetriegrad des Moleküls sowie Intensitäts- und Polarisations-eigenschaften der zur gesuchten Schwingungsform gehörigen Ramanlinie bekannt sind: Intensive und gleichzeitig unpolarisierte, bzw. den Sinn der Zirkularpolarisation des Erregerlichtes nicht umkehrende Ramanlinien gehören zu Schwingungsformen, *bei denen die Symmetrie des durch die Schwingung deformierten Moleküls die gleiche ist wie die Symmetrie des undeformierten ruhenden Moleküls.*

In diesen Abschnitten a) bis f) sind unter Weglassung von vielen, vorläufig noch verwirrenden Einzelheiten die Hauptpunkte experimenteller und theoretischer Natur zusammengestellt, auf die sich Rückschlüsse bezüglich der Schwingungsformen und im weiteren bezüglich des Aufbaues des Benzolmoleküls derzeit stützen können. Uns schien diese Basis noch zu wenig tragfähig und daher ergänzungsbedürftig. Einerseits liegen, was das experimentelle Material anbelangt im wesentlichen nur Beobachtungen an ein- und zweifach substituierten Benzolen vor; von dreifach

⁵ J. WEILER, Zeitschr. Physik 69, 1931, S 586; 72, 1931, S. 206.

⁶ G. PLACZEK, Zeitschr. Physik 70, 1931, S. 84; Leipziger Vorträge, S. 71, 1931.

⁷ J. CABANNES, C. R. 194, 1932, S. 79.

substituierten sind nur bekannt die Ramanspektren von Mesitylen (VENKATESWARAN-BHAGAVANTAM⁸, Xylidin (angeblich in symmetrischer Stellung, GANESAN-THATTE⁹) und 1:2:4-Trichlorbenzol (MORRIS¹⁰), von denen, wie sich herausstellte, die Beobachtung an Xylidin unbrauchbar, an Trichlorbenzol unvollständig ist. Andererseits setzt die in Punkt f) erwähnte und außerordentlich nützliche theoretische Handhabe zur Interpretation des Experimentes die Kenntnis des Symmetriegrades im behandelten Molekül voraus; auch in dieser Hinsicht scheint uns die derzeit bezüglich der Benzolsymmetrie bestehende Unsicherheit (vgl. z. B. PLACZEK l. c.) durch Sammlung weiteren Erfahrungsmaterials verbesserbar.

Wir haben daher mit einer systematischen Untersuchung der Ramanspektren der erreichbaren mehrfach substituierten Benzole begonnen und berichten hier über die ersten Ergebnisse, gewonnen an den sechs Isomeren von Xylenol $\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot (\text{CH}_3)_2$ einerseits und von Xylidin $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot (\text{CH}_3)_2$ andererseits. Die nur durch Methyl bzw. durch Chlor drei- bis sechsfach substituierten Benzole sowie die Trioxybenzole sind in Arbeit. Wie schon oft haben wir auch diesmal das außerordentliche Entgegenkommen der I. G. Farbenindustrie A. G. in Ludwigshafen hervorzuheben, der wir durch freundliche Vermittlung von Prof. Dr. H. MARK einige seltene und für uns unerschwingliche Körper für unsere Untersuchung verdanken.

Die Angaben über die chemische Reinigung der Substanzen und über die Aufnahmebedingungen sowie die in den Tabellen 126 bis 137 zusammengestellten Ausmessungsergebnisse der gewonnenen Streuspektren wurden wieder in den Anhang verlegt. In Fig. 2 sind die errechneten Ramanspektren in der üblichen Weise graphisch dargestellt; sie dient als Ausgangspunkt der kurzen anzuschließenden Diskussion. Die Zahlenangaben für das in die Figur mit aufgenommene Mesitylenspektrum Nr. 1 folgen in der nächsten Mitteilung.

An Einzelheiten wäre nur bezüglich des symmetrischen Xylidins (1:3:5) zu erwähnen, daß im Streuspektrum (Tab. 127) drei verhältnismäßig kräftige Linien auftraten, deren Ursprung gänzlich ungeklärt blieb; vermutlich handelt es sich um einen Reflex infolge nicht korrekter Justierung oder um eine Störung ähnlichen Charakters; eine später (während der Korrektur) durch-

⁸ S. VENKATESWARAN, S. BHAGAVANTAM, Proc. Roy. Soc. 128, 1930, S. 252.

⁹ A. S. GANESAN, V. N. THATTE, Zeitschr. Physik 70, 1931, S. 131,

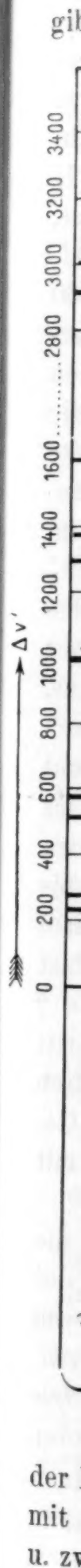
¹⁰ S. C. MORRIS, Physical Rev. 38, 1931, S. 141.

geführte Kontrollaufnahme zeigt diese Störung nicht. Mit dem von GANESAN-THATTE angegebenen Ramanspektrum des symmetrischen Xylidins hat unser Ergebnis fast gar keine Ähnlichkeit, wie der folgende Vergleich der Frequenzen unter 1600 cm^{-1} zeigt:

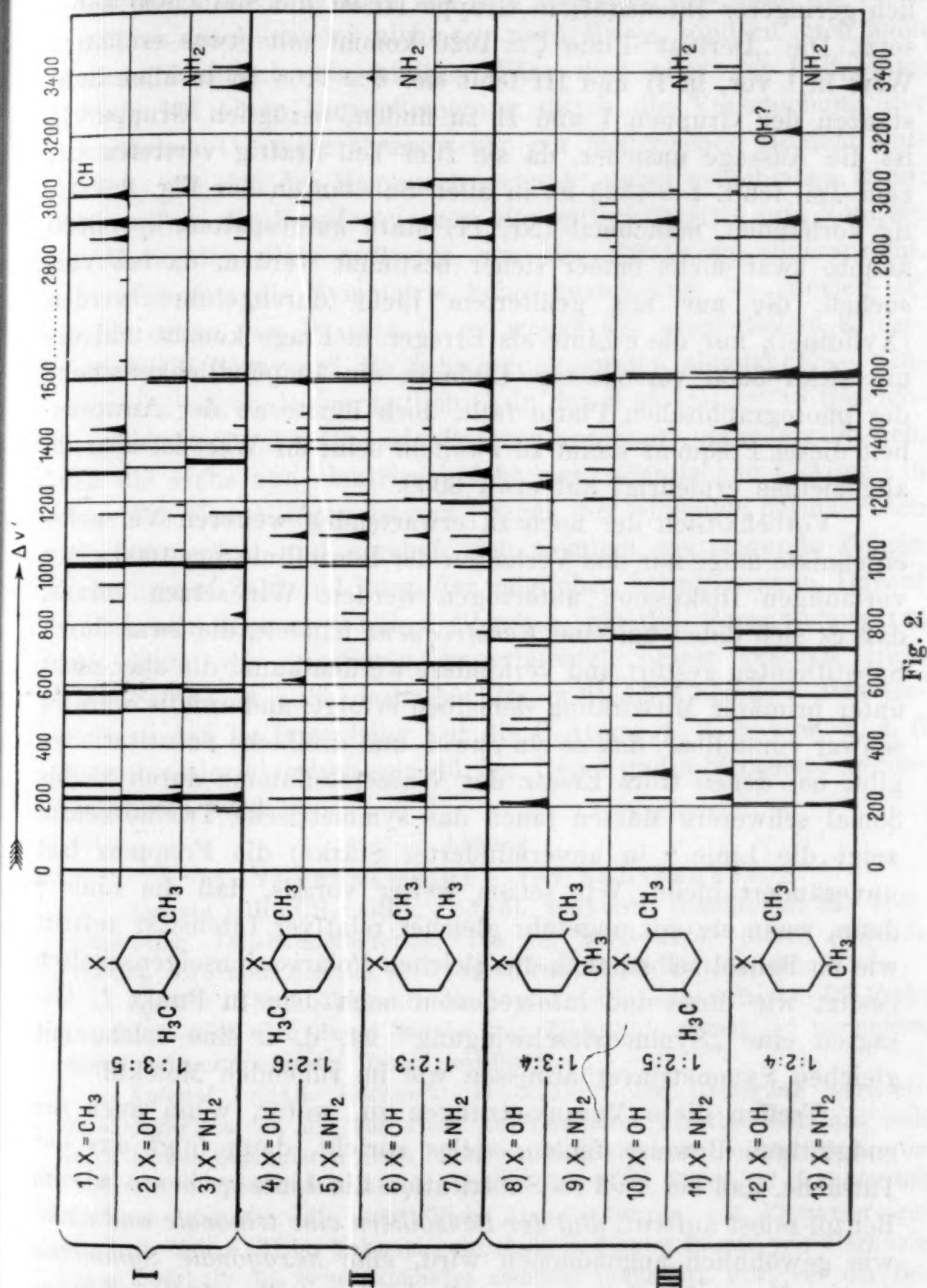
D. K. P. ... $\Delta\nu =$	192 (2)	234 (8 b)	297 (4)	521 (8)	—	584 (8)	—
G. Th. $\Delta\nu =$	—	—	—	538 (0)	558 (1)	—	716 (1)
D. K. P. ... $\Delta\nu =$	—	832 (1 b)	—	992 (12)	1038 (2)	—	—
G. Th. $\Delta\nu =$	772 (0)	—	926 (1)	—	1039 (0)	1092 (1)	—
D. K. P. ... $\Delta\nu =$	1165 (3)	—	1331 (8)	1376 (6)	1452 (1)	1597 (5)	—
G. Th. $\Delta\nu =$	1154 (1)	1278 (1)	—	1382 (1)	—	—	—
D. K. P. ... $\Delta\nu =$	1617 (3)	—	—	—	—	—	—
G. Th. $\Delta\nu =$	1618 (3)	—	—	—	—	—	—

Das symmetrische Xylidin 1 : 3 : 5 war es also sicher nicht, was GANESAN-THATTE gemessen haben, denn es fehlt die Hauptlinie bei 1000; Xylidin 1 : 2 : 6, bzw. 1 : 2 : 3 war es auch nicht, denn es fehlt die Hauptlinie bei 670. Am ehesten noch könnte es ein sehr unterexponiertes Xylidin 1 : 2 : 4-Spektrum sein, das nach Tab. 137 bei 560, 720, 780, 905, 1280, 1380, 1615 cm^{-1} kräftige Linien aufweist; allerdings *keine* Linien bei 540, 1040, 1092.

Fig. 2 gestattet die folgenden Aussagen: Die untersuchten Substanzen teilen sich in bezug auf spektrale Ähnlichkeit in drei Gruppen: I. in die symmetrisch (1 : 3 : 5) substituierten, II. in die benachbart (1 : 2 : 3 und 1 : 2 : 6) substituierten und III. in die ganz unsymmetrisch (1 : 3 : 4, 1 : 2 : 5, 1 : 2 : 4) substituierten Benzole; jede dieser Gruppen ist von der anderen deutlich unterschieden. Innerhalb der Gruppen macht es einen nur geringen Unterschied, ob der Substituent CH_3 , OH oder NH_2 ist. Am geringsten ist der Unterschied für den symmetrischen Fall; die Spektren Nr. 1 bis 3 sind — abgesehen von den zu den inneren Schwingungen der Substituenten selbst gehörigen hohen NH_2 - oder OH-Frequenzen — fast identisch; nur die Linie um 1320 ist ein wenig, aber deutlich verschoben. Auch bei den benachbart substituierten Benzolen Nr. 4 bis 7 ist der Unterschied sowohl in bezug auf die Stellung (ob 1 : 2 : 3 oder 1 : 2 : 6) als auch in bezug auf den Substituenten (ob OH oder NH_2) überraschend gering. Erst bei der letzten Gruppe Nr. 8 bis 13) treten differenzierende Merkmale auf, die sich zwar weniger auf den Substituenten als auf seine Stellung beziehen; das Liniendublett 720 und 750 weist sowohl bezüglich Intensitätsverhältnis als bezüglich Aufspaltung deutliche Unterschiede auf, je nachdem es sich um die Stellung 1 : 3 : 4, 1 : 2 : 5 oder 1 : 2 : 4 handelt.



Was nun die „beständigen“ Benzollinien anbelangt, so ergibt sich $\alpha = 616$ kommt nur in der II. Gruppe vor und fehlt in



der I. und III. Die Linie γ tritt nur in der symmetrischen Gruppe I mit der für den Benzolkern charakteristischen Intensität auf, u. zw. mit dem für Benzol selbst gültigen Wert 990 und nicht mit

dem erhöhten Wert 1000; in Gruppe II kommt zwar an derselben Stelle in drei von den vier Fällen eine Linie vor, aber mit wesentlich geringerer Intensität; in Gruppe III ist die Stelle 990 unbesetzt. Die „Derivat“-Linie $\zeta = 1026$ kommt mit etwas erhöhtem Wert in I vor, in II und III fehlt sie. $\delta = 1166$ ist in allen Substanzen der Gruppen I und II zu finden; bezüglich Gruppe III ist die Aussage unsicher, da sie zum Teil kräftig vertreten ist, zum Teil fehlt. $\epsilon = 1595$ ist in allen Substanzen der Fig. 2 kräftig vorhanden, manchmal (Nr. 11) stark aufgespalten. $\eta = 3060$ konnte zwar nicht immer sicher bestimmt werden, da bei Versuchen, die nur mit gefiltertem Licht durchgeführt werden (Xylidine!), nur die e -Linie als Erreger in Frage kommt und die um zirka 3060 verschobene Linie in die Empfindlichkeitslücke der photographischen Platte fällt, doch dürfte an der Anwesenheit dieser Frequenz kaum zu zweifeln sein; ihr Wert ist aber im allgemeinen erniedrigt auf etwa 3030.

Vorbehaltlich der noch zu erwartenden weiteren Versuchsergebnisse möge nur das Verhalten der Benzollinie $\gamma = 1000$ einer vorläufigen Diskussion unterzogen werden. Wir setzen voraus, daß es sich dabei um eine *Kernfrequenz* handelt, die zwar durch Substituenten gestört und verhindert werden kann, die aber nicht unter primärer Mitwirkung derselben erfolgt; andernfalls wäre es schwer vorstellbar, daß es ein-, zwei- und dreifache Substitutionen gibt, bei denen trotz Ersatz der Wasserstoffatome durch 15 bis 35mal schwerere Massen (auch das symmetrische Trichlorbenzol zeigt die Linie γ in unverminderter Stärke) die Frequenz fast unverändert bleibt. Wir setzen weiter voraus, daß die Linie γ dann, wenn sie mit ungefähr gleicher relativer Intensität auftritt wie im Benzol selbst, auch die gleichen Polarisations-eigenschaften besitzt wie diese und infolgedessen nach dem in Punkt f) Gesagten eine „Symmetrieschwingung“ ist, d. i. eine solche mit gleichen Symmetrieverhältnissen wie im ruhenden Molekül.

Treffen diese Voraussetzungen zu, wofür, wenn auch die endgültigen Beweise fehlen, vieles spricht, dann folgt aus der Tatsache, daß bei 1 : 3 : 5 Substitution die Linie γ ebenso wie im Benzol selbst auftritt, daß der Benzolkern eine *trigonale und nicht, wie gewöhnlich angenommen wird, eine hexagonale Symmetrie besitzt*; denn eine Schwingung, die in den Stellen 1, 3, 5 Knoten bildet, hat trigonale Symmetrie und wenn sie eine „Symmetrieschwingung“ im oben definierten Sinn ist, hat die Ruhelage des Systems, hier der Kern, die gleichen Symmetrieeigenschaften.

Daß der Kern, die sechs C-Atome in den Ecken des regelmäßigen ebenen Benzolsechsecks, keine hexagonale Symmetrie haben kann, folgt übrigens auch aus dem Umstand, daß dann die sechs C-Atome untereinander nicht nur nach Masse, sondern auch nach Ladung identisch sein müßten. Wäre dies aber der Fall, dann könnte bei einer Kernschwingung durch die Verschiebung der identischen C-Atome ebensowenig ein elektrisches Moment entstehen, wie sich der Massenschwerpunkt dabei verschieben kann; dann wären die Kernfrequenzen *alle* optisch inaktiv und könnten in Absorption nicht auftreten, was der Erfahrung widerspricht.

Ist aber die Symmetrie keine hexagonale — speziell D_6^h wurde schon von PLACZEK (l. c.) wegen der unmöglichen Konsequenzen in bezug auf die Schwingungsformen abgelehnt —, sondern eine trigonale (vermutlich C_3 in der SCHÖNFLIESSCHEN Bezeichnung, statt S_6^u oder C_6^v , wie PLACZEK annimmt), dann ergibt sich, daß die sechs nun elektrisch nicht mehr identischen C-Atome in *derselben* Ebene liegen müssen [wegen des fehlenden permanenten Dipolmomentes] und ergeben sich ziemlich weittragende Folgen in bezug auf Zahl und Form der möglichen Schwingungen. Darauf wollen wir aber erst näher eingehen, bis die Voraussetzungen, von denen wir ausgingen, experimentell besser gestützt sind; diese Stütze ist auch deshalb nötig, weil der Chemiker dem Gedanken, daß im Benzolring nur die C-Atome 1, 3, 5 bzw. 2, 4, 6 untereinander identisch sein dürfen, fremd und mißtrauisch gegenüberstehen wird.

Anhang.

A. Vorbehandlung der Substanzen.

Xylenol (OH : CH₃ : CH₃... 1 : 3 : 5). Herkunft: Gesellschaft für Teerverwertung, Duisburg-Meiderich. Die bei 219·0—219·5° (korr.) siedende Fraktion wird noch dreimal bei 17 mm Druck (Bad 140°) destilliert.

Xylidin 1 : 3 : 5. Herkunft: Dr. FRAENKEL-Dr. LANDAU, Berlin. Die Fraktion 219·7—220° wird unter Zugabe von Zinkstaub einmal bei normalem, einmal bei vermindertem Druck destilliert.

Xylenol 1 : 2 : 6. Herkunft: SCHUCHARDT. Die Reinigung bereitete Schwierigkeiten, da die von Haus aus dunkelrot gefärbte Substanz sich durch bloßes Sublimieren nicht entfärben ließ; sie wurde unter Zusatz von Tierkohle in verdünntem Alkohol gelöst, das klare Filtrat 48 Stunden bei 0° stehen gelassen, die kristallinen Ausscheidungen mit Eiswasser gewaschen, über KOH im Vakuum getrocknet und unter Zusatz von Tierkohle knapp oberhalb des Schmelzpunktes zweimal sublimiert. F. P. vor der Bestrahlung 46·3 bis 47·3°, nachher 46 bis 47° (korr.).

Xylidin 1 : 2 : 6. Herkunft: Dr. FRAENKEL-LANDAU. Die Reinigung erfolgte durch dreimalige Destillation mit Zinkstaub, davon einmal bei vermindertem Druck. S. P.: 214·8 bis 215·1° (korr.).

Xylenol 1:2:3. Herkunft: SCHUCHARDT. Reinigung durch viermalige Sublimation knapp oberhalb des Schmelzpunktes. F. P. 74 bis 75° (korr.).

Xylidin 1:2:3. Herkunft: I. G. Farbenindustrie. Die bei 222·7 bis 222·9° (korr.) siedende Fraktion wird mehrmals unter 12 mm Druck destilliert.

Xylenol 1:3:4. Herkunft: Gesellschaft für Teerverwertung. Reinigung: Einmalige Kristallisation aus der hundertfachen Menge heißen Wassers unter Zusatz von Tierkohle; die bei 225·4 bis 225·8° (korr.) siedende Fraktion wird noch zweimal bei zirka 50 mm in der üblichen Weise destilliert. F. P.: 63·4° (korr.).

Xylidin 1:3:4. Herkunft: I. G. Farbenindustrie. Die Fraktion 223·0 bis 223·5 (korr.) wird mehrmals unter vermindertem Druck destilliert; Zusatz von Zinkstaub zum Destillationsgut erwies sich als zweckmäßig. F. P. 49·6 bis 50·6°.

Xylenol 1:2:5. Herkunft: Gesellschaft für Teerverwertung. Reinigung: zweimalige Destillation, einmal bei herrschendem, einmal bei vermindertem Druck. F. P. 75·0 bis 75·8, K. P. 209 bis 209·2° (korr.).

Xylidin 1:2:5. Herkunft: Dr. FRAENKEL-LANDAU. Die Fraktion 215·8 bis 216·3° (korr.) wird einmal bei herrschendem, einmal bei vermindertem Druck unter Zinkstaubzusatz destilliert.

Xylenol 1:2:4. Herkunft: Gesellschaft für Teerverwertung. Reinigung: viermalige Destillation bei vermindertem Druck; K. P.₅₀: 127°; K. P.₃₀: 115·8 bis 116·2; K. P.₁₇: 103°.

Xylidin 1:2:4. Herkunft Dr. FRAENKEL-LANDAU. Die Fraktion 214·4 bis 214·9° (korr.) wird einmal unter herrschendem, einmal unter vermindertem Druck bei Zugabe von Zinkstaub destilliert.

B. Die Spektralaufnahmen.

In den Tabellen 126 bis 137, deren Numerierung an die vorhergehenden Mitteilungen in diesen Berichten anschließt, sind solche Linien, die trotz Filtrierung des Erregerlichtes (Hg-Lampe, Filter: Chinosollösung zwecks Absorption der erregenden Linien mit $\lambda < 4339 \text{ \AA}$) im Streuspektrum erhalten blieben, mit einem Stern bezeichnet. In den Tabellen 128 und 133, denen Aufnahmen sowohl an der reinen, als an der in Alkohol bzw. Chloroform gelösten Substanz zugrunde liegen, sind jene Linien, die auch in der wegen Untergrund oder Verfärbung weniger brauchbaren Aufnahme der reinen Substanz gefunden werden konnten, mit zwei Sternen bezeichnet. Die daselbst mit „Ch“ bzw. „Alk“ gekennzeichneten Linien gehören entweder nur dem Lösungsmittel oder dem Lösungsmittel und dem Gelösten zugleich an; letzteres dann, wenn die Linie, wenn auch schwach, auch in der reinen Substanz vorkam und dementsprechend zwei Sterne trägt. Über die bei den einzelnen Aufnahmen gültigen Versuchsbedingungen orientiert die nachfolgende Tabelle der Aufnahmsdaten (n = Zahl der beobachteten Streulinien, daneben in Klammer die Zahl der nicht zugeordneten; Pl. Nr. = Nummer der photographischen Platte; m. F. bzw. o. F. bedeutet mit bzw. ohne Filter; ϑ = Celsius-Temperatur, Sp. = Spaltweite in Millimeter, t = Expositionszeit in Stunden. In den Spalten „U“ und „Str. Sp.“ sind Angaben über die Stärke des Untergrundes und des Streulinienpektrums enthalten; s. = schwach, m. = mittel, st. = stark).

Tabelle der Aufnahmsdaten.

Substanz	Tab.	<i>n</i>	Pl.-Nr.	F.	ϑ	Sp.	<i>t</i>	<i>U</i>	Str. Sp.	Bemerkung
Xylenol 1:3:5	126	32	535	m.F.	70°	0·08	16	s.	st.	} geschmolzen
			536	o. F.	70°	0·08	7	s. st.	s.	
Xylidin1:3:5	127	39 (3)	551	m.F.	25°	0·08	17·5	s.	st.	Braunfärbung
Xylenol 1:2:6	128	34 (1)	583	m.F.	60°	0·1	7	s. st.	m.	} geschmolzen; Chloroformlösung 1:2
			597	m.F.	25°	0·07	28	m.	st.	
			598	o. F.	25°	0·07	13	s. st.	st.	
Xylidin1:2:6	129	36	550	m.F.	25°	0·08	12	s.	m.	Braunfärbung
Xylenol 1:2:3	130	33 (1)	559	m.F.	50°	0·07	10	s.s.st.	s.	} geschmolzen
			584	m.F.	80°	0·1	6½	m.	m.	
			585	o. F.	80°	0·1	3	m.	m.	
Xylidin 1:2:3	131	33	581	m.F.	25°	0·08	13	—	s.	} einmal } aus- dreimal } gewechselt
			595	m.F.	25°	0·07	14	s.	st.	
Xylenol 1:3:4	132	37 (1)	537	m.F.	70°	0·08	14	m.	st.	} geschmolzen
			538	o. F.	70°	0·08	8	s. st.	s.	
Xylidin 1:3:4	133	25 (1)	582	m.F.	60°	0·1	7	—	s. s.	} starke Braunfärbung; al- koholische Lösung 1:1 zweimal ausgewechselt
			586	m.F.	25°	0·07	20	s.	s.	
Xylenol 1:2:5	134	38	539	m.F.	80°	0·06	14	s.	m.	} geschmolzen
			540	o. F.	80°	0·06	8	s. st.	m.	
Xylidin 1:2:5	135	33 (1)	552	m.F.	25°	0·08	15	s.	s.	} Braunfärbung
			557	m.F.	25°	0·1	15	s.	m.	
Xylenol 1:2:4	136	57	532	m.F.	20°	0·07	10	—	st.	
			533	o. F.	20°	0·07	6	s.	s. st.	
Xylidin 1:2:4	137	39	553	m.F.	25°	0·08	14	s.	st.	Braunfärbung

Tabelle 126.

Xylenol HO.C₆H₃.(CH₃)₂ [1:3:5]. Platte 535, 536.

<i>v'</i>	<i>I</i>	Zuordnung	<i>v'</i>	<i>I</i>	Zuordnung	<i>v'</i>	<i>I</i>	Zuordnung
24473	3 b.	<i>q</i> —2915 <i>k</i>	23212	0*	<i>e</i> +274	21747	0*	<i>e</i> —1191
24440	2	<i>k</i> —265 [<i>p</i>]	23172	4 b.*	Hg; <i>e</i> +234	21688	1	<i>k</i> —3017
24367	1 b.	<i>q</i> —3021	22702	6 b.*	<i>e</i> —236	21629	6*	<i>e</i> —1309
24187	1 b.	<i>k</i> —518	22661	1*	<i>e</i> —277	21568	5*	<i>e</i> —1370
24122	3	<i>k</i> —583	22417	5*	<i>e</i> —521 [<i>f</i>]	21348	3*	<i>e</i> —1590
23707	5	<i>k</i> —998	22354	7*	<i>e</i> —584	21331	3*	<i>e</i> —1607
23519	2	<i>i</i> —997	21988	2*	<i>f</i> —1007	20019	5*	<i>e</i> —2919
	½*	<i>e</i> +581	21939	10*	<i>e</i> —999	18066	2*	<i>c</i> —242
23458	½*	<i>e</i> +520	21898	0*	<i>e</i> —1040	17780	2*	<i>c</i> —528
23387	1	<i>k</i> —1318	21794	2 b.	<i>k</i> —2911	17717	3*	<i>c</i> —591
23327	0	<i>k</i> —1378	21783	1*	<i>e</i> —1155			

Δ*v'* 236 (6 br.), 272 (1), 522 (5), 595 (7), 1000 (10), (1040) (0), (1155) (1), (1191) (0), 1314 (6), 1374 (5), (1590) (3), (1607) (3), 2914 (5b.), 3019 (1b.).

Tabelle 127.

Xylidin $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot (\text{CH}_3)_2$ [1:3:5]. Platte 551.

ν'	<i>I</i>	Zuordnung	ν'	<i>I</i>	Zuordnung	ν'	<i>I</i>	Zuordnung
23516	1	$e+578$	21947	12	$e-991$	19582	3 sb.	Hg; $e-3356$
23452	1	$e+514$	21900	2	$e-1038$	19516	3 b.	Hg; $e-3422$
23232	2 b.	$e+294$	21824	0	$f-1171$	19333	4 b.	?
23170	4 b.	Hg; $e+232$	21779	3	$e-1159$	19253	3 b.	?
22745	2	$e-193$	21663	2	$f-1332$ [g]	19205	2 b.	?
22703	8 b.	$e-235$	21608	8	$e-1330$ [f]	18117	1	$c-191$
22638	4	$e-300$	21562	6	$e-1376$	18070	10	$c-238$
22473	0	$f-522$	21486	1	$e-1452$	18008	8	Hg; $c-300$
22422	8	$e-516$	21341	5	$e-1597$	17783	8	$c-525$
22355	8	$e-583$	21321	3	$e-1617$	17718	8	$c-590$
22106	1 b.	$e-832$	20078	1	$e-2860$	17561	1	$b+233$
22051	0	$g-989$	20021	5 b.	$e-2917$			
22000	3	$f-995$ [g]	19918	3	$e-3020$			

$\Delta\nu'$ 192 (2), 234 (8 b.), 297 (4), 521 (8), 584 (8), (832) (1 b.), 992 (12), (1038) (2), 1165 (3), 1331 (8), (1376) (6), (1452) (1), (1597) (5), (1617) (3), 2860 (1), 2917 (5 b.), 3020 (3), (3356) (3 sb.), (3422) (3 b.).

Tabelle 128.

Xylenol $(\text{HO}) \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot (\text{CH}_3)_2$; 1:2:6. Platte 583, 597, 598.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
24477	1	$k-228$ [q]	22710	3**	$e-228$	21727	2 b.*	$e-1211=\text{Ch}$
24447	4	$k-258=\text{Ch}$ [p]	22680	12*	$e-258=\text{Ch}$	21692	3 b.	$k-3013=\text{Ch}$
24376	3 b.	$q-3012=\text{Ch}$	22650	1**	$e-288$	21673	4**	$e-1265$
24206	$\frac{1}{2}$	$k-499$	22632	1*	$f-363=\text{Ch}$	21611	0*	$f-1384$
24152	2	$k-553$ [i]	22574	10*	$e-364=\text{Ch}$	21561	3**	$e-1377$
24038	7	$k-667$ [Ch]	22444	3**	$e-494$ [f]	21504	1*	$e-1434$
23948	2 b.	$k-757=\text{Ch}$	22388	2**	$e-550$	21454	$\frac{1}{2}$ *	$e-1484$
23836	1	$i-680$ [Ch]	22322	2 b.*	$e-616$ [f]	21348	3 b.**	$e-1590$
23716	0	$k-989$	22271	12**	$e-667$ [Ch]	20019	2**	$e-2919$
23607	2 b.	$k-1098$	22234	$\frac{1}{2}$ *	$f-761=\text{Ch}$	19964	1*	$e-2974$
	1*	$e+669$ [Ch]	22183	5 s.b.*	$e-755=\text{Ch}$	19923	2*	$e-3015=\text{Ch}$
23486	$\frac{1}{2}$	$k-1219=\text{Ch}$	22113	0*	?	18563	8*	$c+255=\text{Ch}$
23437	4	$k-1268$	21959	2*	$e-979$	17942	10*	$c-364=\text{Ch}$
23324	2	$k-1381$	21909	0*	$f-1086$	17814	1*	$c-494$
23303	4*	$e+365=\text{Ch}$	21846	3 b.*	$e-1092$	17698	3*	$c-610$
23257	$\frac{1}{2}$ b.	$k-1448$ [i]	21784	2	$k-2921$	17638	10*	$c-670$ [Ch]
23197	5*	$e+259=\text{Ch}$		2**	$e-1154$	17546	4 b.*	$c-770$
22738	1*	$f-257=\text{Ch}$	21727	1	$k-2978$			

$\Delta\nu'$ 228 (3), (288) (1), 496 (3), 552 (2), 613 (2 b.), 668 (5), 984 (2), 1092 (3 b.), (1154) (2), 1266 (4), 1380 (3), 1440 (1), (1484) ($\frac{1}{2}$), (1590) (3 b.), 2920 (2), 2976 (1).

Tabelle 129.

Xylidin (H_2N). C_6H_3 .(CH_3)₂; 1:2:6. Platte 550.

ν'	<i>I</i>	Zuordnung	ν'	<i>I</i>	Zuordnung	ν'	<i>I</i>	Zuordnung
23433	$\frac{1}{2}$ *	<i>e</i> +495	22104	2*	<i>e</i> —834 [<i>f</i>]	21409	0*	<i>f</i> —1586
23172	4 b.*	Hg; <i>e</i> +234	22051	1*	<i>e</i> —887 [<i>g</i>]	21346	5*	<i>e</i> —1592
22755	$\frac{1}{2}$ *	<i>f</i> —240	22005	0*	<i>f</i> —990	21321	3*	<i>e</i> —1617
22705	5 b.*	<i>e</i> —233 [<i>f</i>]	21951	4*	<i>e</i> —987 [<i>g</i>]	20085	1*	<i>e</i> —2853
22654	3*	<i>e</i> —284	21903	0 b.*	<i>f</i> —1092	20024	2 b.*	<i>e</i> —2914
22514	0*	<i>f</i> —481	21846	4 b.*	<i>e</i> —1092	19550	0 b.*	<i>e</i> —3388
22449	5*	<i>e</i> —489 [<i>f</i>]	21787	3 b.*	<i>e</i> —1151	18073	6*	<i>c</i> —235
22401	3*	<i>e</i> —537	21713	2*	<i>e</i> —1225	18021	4*	<i>c</i> —287
22361	0*	<i>g</i> —678	21669	6*	<i>e</i> —1269	17819	5*	<i>c</i> —489
22323	1*	<i>f</i> —672	21562	5*	<i>e</i> —1376 [<i>f</i>]	17766	3*	<i>c</i> —542
22267	10*	<i>e</i> —671	21498	3*	<i>e</i> —1440	17636	12*	<i>c</i> —672
22185	2*	<i>e</i> —753	21462	3*	<i>e</i> —1476	17560	$\frac{1}{2}$ *	<i>c</i> —748

$\Delta\nu'$ 235 (5 b.), 285 (4), 488 (5), 540 (3), 673 (10), 750 (2), (834) (2), (887) (1), 988 (4), 1092 (4 b.), (1151) (3 b.), (1225) (2), (1269) (6), (1376) (5), (1440) (4), (1476) (3), 1590 (5), (1617) (3), (2853) (1), (2914) (2 b.), (3388) (0 b.).

Tabelle 130.

Xylenol (HO). C_6H_3 .(CH_3)₂; 1:2:3. Platte 559, 584, 585.

ν'	<i>I</i>	Zuordnung	ν'	<i>I</i>	Zuordnung	ν'	<i>I</i>	Zuordnung
24033	2	<i>k</i> —672	22270	8 b.*	<i>e</i> —668	21342	2*	<i>e</i> —1596
23222	0 b.*	<i>e</i> +284	21850	{1 sb.	<i>k</i> —2855	20073	2*	Hg; <i>e</i> —2865
23207	1	?		{2 b.	<i>e</i> —1088	20019	3*	<i>e</i> —2919
23171	1 b.*	Hg; <i>e</i> +233	21790	3 sb.	<i>k</i> —2915	19892	5*	Hg; <i>e</i> —3046
22773	1*	<i>e</i> —165	21784	1*	<i>e</i> —1154	18139	1*	<i>c</i> —169
22707	4 b.*	<i>e</i> —231	21734	2*	<i>e</i> —1204	18072	3*	<i>c</i> —236
22662	2 b.*	<i>e</i> —276	21677	{2 sb.	<i>k</i> —3028	18019	5 b.*	Hg; <i>c</i> —289
22450	2 sb.*	<i>e</i> —488		{4*	<i>e</i> —1261	17817	1*	<i>c</i> —491
22395	2 b.*	<i>e</i> —543	21562	3*	<i>e</i> —1376	17770	1*	<i>c</i> —538
22334	0*	<i>f</i> —661	21500	$\frac{1}{2}$ *	<i>e</i> —1438	17691	2*	<i>c</i> —617
22326	1*	<i>e</i> —612	21367	2*	<i>e</i> —1571	17634	4*	<i>c</i> —674

$\Delta\nu'$ 167 (1), 233 (4 b.), 280 (2 b.), 490 (2 sb.), 540 (2 b.), 615 (1), 668 (8), (1088) (2 b.), (1154) (1), (1204) (2), (1261) (3), (1376) (3), (1438) ($\frac{1}{2}$), (1571) (2), (1596) (2), 2860 (1 b.), 2917 (3 sb.), 3036 (2 sb.).

Tabelle 131.

Xylidin (H_2N). C_6H_3 . $(\text{CH}_3)_2$; 1:2:3. Platte 581, 595.

ν'	I	Zuordnung	ν'	I	Zuordnung	ν'	I	Zuordnung
22709	4*	$e-229$	21901	3 b.*	$e-1037$	20073	2 b.*	Hg; $e-2865$
22663	2 b.*	$e-275 [f]$	21852	3*	$e-1086$	20025	3 sb.*	$e-2913$
22610	2*	$e-328$	21777	2*	$e-1161$	19888	5 b.*	Hg; $e-3050$
22450	3*	$e-488$	21741	4*	$e-1197 [f]$	19590	2 sb.*	Hg; $e-3348$
22405	3*	$e-533$	21685	3*	$e-1253$	19518	5 b.*	Hg; $e-3420$
22365	1*	$e-573$	21647	6 b.*	$e-1291$	18069	6*	$c-239$
22329	1 b.*	$e-609 [f]$	21561	4 b.*	$e-1377 [f]$	17966	0*	$c-342$
22272	10*	$e-606$	21502	2 b.*	$e-1436$	17812	4*	$c-496$
22223	0*	$f-772$	21460	2*	$e-1478$	17763	4*	$c-545$
22170	1*	$e-768$	21418	0*	$f-1577$	17694	1*	$c-614$
21951	3*	$e-987$	21352	5 b.*	$e-1586$	17632	8*	$c-676$

$\Delta\nu'$ 234 (4), (275) (2 b.), 335 (2), 492 (3), 539 (3), (573) (1), 611 (1), 671 (10), (768) (1), (987) (3), (1037) (3 b.), (1086) (3), (1161) (2), (1197) (4), (1253) (3), (1291) (6 b.), (1377) (4 b.), (1436) (2 b.), (1478) (2), 1582 (5 b.), (2865) (2 b.), (2913) (3 sb.), (3050) (5), (3348) (2 sb.), (3420) (5 b.).

Tabelle 132.

Xylenol $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot (\text{CH}_3)_2$ [1:3:4]. Platte 537, 538.

ν'	I	Zuordnung	ν'	I	Zuordnung	ν'	I	Zuordnung
24468	0	$q-2920$	22596	5*	$e-342$	21653	1*	$e-1285$
24431	0 ?	$p-2922$	22483	4*	$e-455 [g]$	21612	0*	$f-1383$
24365	2	$k-340 [q]$	22447	3*	$e-491 [f]$	21561	4 b.*	$e-1377$
24249	1	$k-456$	22384	5*	$e-554$	21498	2 sb.*	$e-1440$
24151	2	$k-554$	22241	0*	$f-754$	21338	4 sb.*	$e-1600$
23962	2	$k-743 [i]$	22207	3*	$e-731$	20015	2*	$e-2923$
23765	2	$k-940 [i]$	22192	8*	$e-746$	18087	1*	$c-221$
23444	2	$k-1261$	21995	4*	$e-943$	17965	2*	$c-343$
23326	0 ?	$k-1379$	21828	0*	?	17839	$\frac{1}{2}$ *	$c-469$
23278	1*	$e+340$	21790	1	$k-2915$	17816	0*	$c-492$
23151	0*	$e+213$		1*	$e-1148$	17744	4*	$c-564$
22721	4 b.*	$e-217$	21686	6 b.*	$e-1252$	17558	4*	$c-750$
22650	0*	$f-345$	21679	2 b.	$k-3026$			

$\Delta\nu'$ 217 (4 b.), 342 (5), 457 (4), 492 (3), 557 (5), (731) (3), 749 (8), 942 (4), (1148) (1), 1257 (6 b.), (1285) (1), 1380 (4 b.), (1440) (2 sb.), (1600) (4 sb.), 2920 (4 sb.), 3026 (2 b.).

Tabelle 133.

Xylidin $(\text{H}_2\text{N})\cdot\text{C}_6\text{H}_3\cdot(\text{CH}_3)_2$; 1:3:4. Platte 582, 586.

ν'	<i>I</i>	Zuordnung	ν'	<i>I</i>	Zuordnung	ν'	<i>I</i>	Zuordnung
22720	1*	<i>e</i> —218	21890	2*	<i>e</i> —1048=Alk	20014	3 b.*	<i>e</i> —2924 [Alk]
22606	2*	<i>e</i> —332	21732	2*	<i>e</i> —1206	19965	2 b.*	<i>e</i> —2973 [Alk]
22490	1*	<i>e</i> —448	21670	4**	<i>e</i> —1268=Alk	18085	4**	<i>c</i> —223
22456	1*	<i>e</i> —482	21637	2*	<i>e</i> —1301	17973	3*	<i>c</i> —335
22385	3*	<i>e</i> —553	21563	4**	<i>e</i> —1375	17855	2*	<i>c</i> —453
22199	5**	<i>e</i> —739	21492	3 b.**	<i>e</i> —1446 [Alk]	17822	3*	<i>c</i> —486
22159	1*	<i>e</i> —779	21333	4 b.**	<i>e</i> —1605	17743	5**	<i>c</i> —565
22056	3*	<i>e</i> —882=Alk	20102	0*	<i>e</i> —2836	17688	3*	?
21997	3**	<i>e</i> —941	20063	3**	<i>e</i> —2875 [Alk; Hg]	17562	6**	<i>c</i> —746

$\Delta\nu'$ 222 (2), 334 (2), 450 (1), 484 (1), 561 (3), 744 (5), 779 (1), 941 (3), 1206 (2), 1267 (3), 1301 (2), 1375 (4), (1446) (2), 1606 (4 b.), 2836 (0), 2875 (?), 2924 (?), 2973 (?).

Tabelle 134.

Xylenol $\text{HO}\cdot\text{C}_6\text{H}_3\cdot(\text{CH}_3)_2$ [1:2:5]. Platte 539, 540.

ν'	<i>I</i>	Zuordnung	ν'	<i>I</i>	Zuordnung	ν'	<i>I</i>	Zuordnung
24472	0	<i>q</i> —2916 [<i>k</i> , <i>p</i>]	22441	3*	<i>e</i> —497	21569	4*	<i>e</i> —1369
24374	0	<i>q</i> —3014 [<i>p</i>]	22371	4*	<i>e</i> —567	21501	{ 0*	<i>e</i> —1437
24261	0	<i>k</i> —444	22248	0*	<i>f</i> —747		{ 0	<i>i</i> —2015
23982	0	<i>k</i> —723	22215	3*	<i>e</i> —723	21322	4*	<i>e</i> —1616 dopp.
23951	3	<i>k</i> —754 [<i>i</i>]	22184	6*	<i>e</i> —754	20074	1*	Hg; <i>e</i> —2864
23470	0	<i>k</i> —1235	22008	4*	<i>e</i> —930	20016	3 b.*	<i>e</i> —2922
23435	3	<i>k</i> —1270	21832	1/2	<i>k</i> —2873	19916	0 ?*	<i>e</i> —3022
23330	2	<i>k</i> —1375	21819	1/2*	<i>e</i> —1119	18074	3*	<i>c</i> —234
23254	1	<i>k</i> —1451 [<i>i</i>]	21796	5	<i>k</i> —2909	18003	4 d.*	Hg; <i>c</i> —305
23248	0 b.*	<i>e</i> +310	21781	0 b.*	<i>e</i> —1157	17856	1/2*	<i>c</i> —452
22711	3*	<i>e</i> —227	21717	0*	<i>e</i> —1221 [<i>f</i>]	17732	2*	<i>c</i> —576
22622	4 b.*	<i>e</i> —316	21674	{ 4*	<i>e</i> —1264	17548	4*	<i>c</i> —760
22493	4*	<i>e</i> —445		{ 2 b.	<i>k</i> —3031			

$\Delta\nu'$ 230 (2), 310 (4 b.), 447 (4), 500 (3), 572 (4), 723 (3), 754 (6), (930) (4), (1119) (1/2), (1157) (0), 1229 (0), 1265 (5), 1372 (4), 1437 (0), 1616 (4 dopp.), 2873 (1/2), 2916 (5 b.), 3016 (0).

Tabelle 135.

Xylidin $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$ [1:2:5]. Platte 552, 557.

ν'	<i>I</i>	Zuordnung	ν'	<i>I</i>	Zuordnung	ν'	<i>I</i>	Zuordnung
22714	3 b.	<i>e</i> —224	21950	1 ?	<i>e</i> —988	19928	1/2	<i>e</i> —3010
22625	3 sb.	<i>e</i> —313	21865	2	<i>e</i> —1073	19891	4	Hg; <i>e</i> —3047
22499	3	<i>e</i> —439	21782	4	<i>e</i> —1156	19588	2 b.	Hg; <i>e</i> —3350
22456	4	<i>e</i> —482	21725	1	<i>e</i> —1213	19518	2 b.	Hg; <i>e</i> —3420
22420	1	<i>e</i> —518	21651	2	<i>e</i> —1287	18075	4	<i>c</i> —233
22374	3	<i>e</i> —564	21569	3	<i>e</i> —1369	17995	4 sb.	<i>c</i> —313
22247	0	<i>f</i> —748	21498	2 sb.	<i>e</i> —1440	17859	2	<i>c</i> —449
22219	1	<i>e</i> —719	21363	4	<i>e</i> —1575	17820	2	<i>c</i> —488
22187	6	<i>e</i> —751	21318	4	<i>e</i> —1620	17728	3	<i>c</i> —580
22048	0	?	20077	2	<i>e</i> —2861	17544	7	<i>c</i> —764
22007	3	<i>e</i> —931	20024	2	<i>e</i> —2914			

$\Delta\nu'$ 230 (3 b.), 313 (3 sb.), 444 (3), 485 (4), 518 (1), 572 (3), (719) (1), 754 (6), 931 (3), (988) (1?), (1073) (2), 1156 (4), (1213) (1), (1369) (3), (1440) (2 b.), (1575) (4), (1620) (4), (2861) (2), (2914) (2), (3010) (1/2), (3047) (2), (3350) (2), (3420) (2).

Tabelle 136.

Xylenol $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$ [1:2:4]. Platte 532, 533.

ν'	<i>I</i>	Zuordnung	ν'	<i>I</i>	Zuordnung	ν'	<i>I</i>	Zuordnung
24471	1	<i>q</i> —2917	23146	0*	<i>e</i> +208 [<i>i</i>]	21731	0*	<i>f</i> —1264
24426	1	<i>k</i> —279 [<i>o</i>]	23095	2 sb.	<i>k</i> —1610	21675	{ 6 b.	<i>k</i> —3030
24378	1/2 b.	<i>o</i> —2915	22720	5*	<i>e</i> —208		{ 6*	<i>e</i> —1263
24361	1/2 b.	<i>k</i> —344 [<i>q</i>]	22660	4*	<i>e</i> —278	21614	0*	<i>f</i> —1381
24260	1/2	<i>k</i> —445 [<i>o</i>]	22593	5*	<i>e</i> —345	21562	6*	<i>e</i> —1376
24216	1	<i>k</i> —489	22495	4*	<i>e</i> —443	21492	{ 2 sb.	<i>k</i> —3213 [<i>i</i>]
24136	1/2 b.	<i>k</i> —569	22452	5*	<i>e</i> —486		{ 0*	<i>e</i> —1446
23988	3	<i>k</i> —717	22421	0*	<i>f</i> —574	21329	5 b.*	<i>e</i> —1609
23938	3	<i>k</i> —767	22371	6*	<i>e</i> —567	20075	2*	Hg; <i>e</i> —2863
23795	1	<i>i</i> —721	22326	0*	<i>g</i> —713	20020	5 b.*	<i>e</i> —2918
23772	2	<i>k</i> —933	22278	1*	<i>f</i> —717 [<i>g</i>]	19892	4 b.*	Hg; <i>e</i> —3046
23711	0*	<i>e</i> +773	22225	8*	<i>e</i> —713 [<i>f</i>]	19745	2 b.*	<i>e</i> —3193
23584	0	<i>i</i> —932	22173	7*	<i>e</i> —765	18089	5*	<i>c</i> —219
23512	0 b.*	<i>e</i> +574	22066	1*	<i>f</i> —929	17955	5*	<i>c</i> —353
23438	5 b.	<i>k</i> —1267	22013	5*	<i>e</i> —925	17857	2*	<i>c</i> —451
23325	4	<i>k</i> —1380	21973	1	<i>k</i> —2732	17813	4*	<i>c</i> —495
23287	1*	<i>e</i> +349	21906	0	<i>e</i> —1032 (?)	17733	5*	<i>c</i> —575
23253	1	<i>k</i> —1452 [<i>i</i>]	21845	5	<i>k</i> —2860	17587	3*	<i>c</i> —721
23216	1/2 b.*	<i>e</i> +278	21789	12	<i>k</i> —2916	17534	5*	<i>c</i> —774

$\Delta\nu'$ 212 (5), 278 (4), 348 (5), 446 (4), 490 (5), 572 (6), 717 (8), 770 (7), 930 (5), (1032) (0), 1265 (6 b.), 1379 (6), 1449 (1 b.), 1610 (5 b.), (2732) (1), 2862 (5), 2917 (10 b.), 3034 (5), 3203 (2 b.?).

Tabelle 137.
Xylidin (H_2N). C_6H_3 .(CH_3)₂; 1:2:4. Platte 553.

ν'	<i>I</i>	Zuordnung	ν'	<i>I</i>	Zuordnung	ν'	<i>I</i>	Zuordnung
23220	0*	<i>e</i> +282	22030	5*	<i>e</i> −908	20080	1*	Hg; <i>e</i> −2858
23146	1*	<i>e</i> +208	21840	1/2*	<i>f</i> −1155	20022	4 b.*	<i>e</i> −2916
22727	4 b.*	<i>e</i> −211	21787	3*	<i>e</i> −1151	19585	3 sb.*	Hg; <i>e</i> −3353
22654	2*	<i>e</i> −284 [<i>f</i>]	21704	2*	<i>e</i> −1234	19526	2*	Hg; <i>e</i> −3412
22601	4 b.*	<i>e</i> −337	21667	8 b.*	<i>e</i> −1271	18092	7*	<i>c</i> −216
22493	3*	<i>e</i> −445	21622	1*	<i>f</i> −1373	18020	6*	Hg; <i>c</i> −298
22456	4*	<i>e</i> −482	21597	0*	<i>f</i> −1398	17965	6*	<i>c</i> −343
22424	0*	<i>f</i> −571	21566	6*	<i>e</i> −1372	17864	1*	<i>c</i> −444
22378	6*	<i>e</i> −560	21537	1*	<i>e</i> −1401	17823	5*	<i>c</i> −485 [<i>a</i>]
22327	0*	<i>g</i> −712	21495	1*	<i>e</i> −1443	17743	8*	<i>c</i> −565
22269	2*	<i>f</i> −726 [<i>g</i>]	21436	1*	<i>e</i> −1502	17707	0*	<i>a</i> +442
22221	8*	<i>e</i> −717	21355	2*	<i>e</i> −1583	17590	5*	<i>c</i> −718
22161	5*	<i>e</i> −777	21321	8 b.*	<i>e</i> −1617	17530	5*	<i>c</i> −778 [<i>b</i>]
$\Delta\nu'$	212 (4 b.), 285 (3), 340 (4 b.), 444 (3), 484 (4), 565 (6), 718 (8), 778 (5), (908) (5), 1153 (3), (1234) (2), (1271) (8 b.), 1372 (6), 1400 (1), (1443) (1), (1502) (1), (1583) (2), (1617) (8 b.), (2858) (1), (2916) (4 b.), (3353) (3 sb.), (3412) (2).							

Über die chemischen Wirkungen der durchdringenden Radiumstrahlung

XIX. Die Einwirkung auf Isobutyl- und Benzylalkohol

Von

ANTON KAILAN

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. Juni 1931)

Im Jahre 1913 war beobachtet worden¹, daß in der gleichen Versuchsanordnung unter dem Einfluß der durchdringenden Radiumstrahlung absoluter Äthylalkohol Wasser abspaltet und unter Mitwirkung des Luftsauerstoffes spurenweise zu Aldehyd und Säure oxydiert wird.

Da es nun von Interesse war, auch die Einwirkung auf höhere Alkohole zu untersuchen, wurden Isobutyl- und Benzylalkohol sowohl für sich als auch mit Benzol gemischt bestrahlt.

Dabei wurden je etwa 100 cm³ Flüssigkeit in gedämpften, mit eingeriebenen Glasstopfen verschlossenen Jenenser Erlenmeyerkolben von 200 cm³ Inhalt in der Kasse der Radiumkammer des Wiener Radiuminstitutes der Einwirkung der von etwa 1 mm Glas durchgelassenen Strahlen des Präparates Nr. 17 ausgesetzt, das im Jahre 1911 in 392.8 mg Radiumbariumchlorid 110.4 mg Radiummetall — bezogen nach der γ -Strahlungsmethode auf den Wiener internationalen Standard — enthalten hat. Es war in ein Glasgefäß eingeschlossen, das in eine in die zu bestrahlende Flüssigkeit tauchende Eprouvete eingeschmolzen war. In der Kasse befand sich gleichzeitig kein anderes Präparat von vergleichbarer Stärke. Je 100 cm³ der gleichen Flüssigkeit wurden vor Licht geschützt in derselben Kammer, außerhalb der Kasse, als „Kammerblindversuch“ und nicht vor Licht geschützt in einem Arbeitsraum als „Zimmerblindversuch“ in gleichen Erlenmeyerkolben gleich lang aufbewahrt.

Mit m wird die Zahl der in der Sekunde veränderten Molekeln der bestrahlten Flüssigkeit bezeichnet, wo aber auch in der nicht bestrahlten Flüssigkeit des Kammerblindversuches solche vorhanden waren, die Differenz gegen diese; n bedeutet die Zahl der Ionenpaare, die von dem im Alkohol oder dessen Lösung absorbierten Anteil der β - und der γ -Strahlung pro Sekunde im Dampf der betreffenden Flüssigkeit erzeugt worden wären. Bei der Berechnung der n wurde vorausgesetzt, daß unter den Versuchsbedingungen ein Viertel der von RaC ausgehenden primären β -Strahlen in die Flüssigkeit gelangen und darin absorbiert werden konnte. Ferner wurde die spezifische Ionisation der β - und der γ -Strahlen ebenso groß wie die der α -Strahlen angenommen und für den Dampf von Isobutylalkohol ebenso groß wie für den von Äthylalkohol, nämlich 1.23, für den von

¹ Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIa), 122, 1913, S. 885; diese Mitt. Nr. 41.

Benzylalkohol ebenso groß wie für den von Benzol, also 1.29. Die spezifische Ionisation für die Lösungen wurde nach der Mischungsregel berechnet. Die Absorption der γ -Strahlen ist der Dichte der Flüssigkeit und der mittleren Dicke der durchstrahlten Schicht proportional gesetzt.

I. Die Einwirkung auf Isobutylalkohol.

1. Ohne Zusätze.

Isobutylalkohol „Kahlbaum“ wurde nach siebenstündigem Kochen mit 500 g Kalk pro Kilogramm abdestilliert, wobei die zuerst übergegangenen 85 g getrennt aufgefangen wurden. Die Hauptmenge, etwa 800 g, ging bei 737 mm Druck (korr.) bei 106.5 bis 106.7° (i. D.) über und zeigte die relative Dichte $d_{40}^{25} = 0.79802$ und nach nochmaliger Destillation mit 20 g geraspelttem Kalzium, wobei hier und bei den folgenden Destillationen immer die zuerst übergehenden 10 bis 20 cm³ verworfen wurden, $d_{40}^{25} = 0.79794$. Von der so erhaltenen Hauptfraktion wurden 230 g abermals mit 5 g Kalzium destilliert, worauf sie $d_{40}^{25} = 0.79799$, zeigten. Der gleiche Wert wurde auch nach Wiederholung der Destillation von 110 g Alkohol mit 3 g Kalzium gefunden².

Um den Einfluß des Luftgehaltes auf die Dichte zu ermitteln, wurde der zuletzt erhaltene Isobutylalkohol ($d_{40}^{25} = 0.79799$) 15 Minuten lang unter einem Drucke von 30 bis 35 mm belassen, wodurch d_{40}^{25} auf 0.79801 und 0.79802, im Mittel also um 0.00002 stieg, während d_{40}^{25} beim Äthylalkohol, allerdings durch vollständiges Entlüften, um 0.00008 steigt.

Für die Änderung der Dichte von lufthaltigem Isobutylalkohol durch Wasserzusatz findet man unter der Voraussetzung, daß der Alkohol, der die niedrigste Dichte gezeigt hatte, wasserfrei war:

² BRUNEL, Ber. D. ch. G. 44, 1911, S. 1003, gibt

$$d_{40}^{25} = 0.79790 \text{ bis } 0.79802 \text{ und } K_p 760 = 107.19 \text{ bis } 107.43^\circ$$

(entsprechend $K_p 737$ 106.36 bis 106.60°),

für ein anderes Präparat

$$d_{40}^{25} = 0.79784 \text{ und } K_p 760 = 107.38 \text{ bis } 107.48^\circ$$

und für aus Urethan hergestellten Isobutylalkohol

$$d_{40}^{25} = 0.79775 \text{ und } K_p 760 = 107.22 \text{ bis } 107.32^\circ \text{ an.}$$

Gewichtsprozent } Wasser	0	0.022	1.01	2.00	4.98 ₅	9.57
$d \frac{25^\circ}{4^\circ}$	0.79794	0.79799 ₅	0.80024	0.80242	0.80860	0.81809

Es wurden nun 85 g von dem mit Kalk gekochten und nur einmal über Kalzium destillierten Isobutylalkohol ($d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 0.79794$) durch 4295 Stunden bei 8 bis 14° bestrahlt, worauf

$$d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 0.79843 \text{ und } d \frac{24.98^\circ}{4^\circ} = 0.79848,$$

im Mittel also $d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 0.79845$ gefunden wurde, beim Kammerblindversuch

$$d \frac{24.95^\circ}{4^\circ} = 0.79868 \text{ und } 0.79870,$$

im Mittel $d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 0.79865$ und beim Zimmerblindversuch

$$d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 0.79874.$$

Es hatten also alle Dichten in einem die Versuchsfehlergrenze übersteigenden Maße zugenommen, beim bestrahlten Alkohol aber am wenigsten, so daß sich beim Isobutylalkohol im Gegensatze zum Äthylalkohol keine unter dem Einfluß der durchdringenden Radiumstrahlung erfolgende Wasserabspaltung mit Sicherheit nachweisen ließ.

Je 15 g Isobutylalkohol wurden auf dem Wasserbad in Kugelschalen abgedampft und diese nach 20stündigem Verweilen im Vakuumexsikkator gewogen: Weder der bestrahlte Alkohol, noch der der beiden Blindversuche hinterließ einen wägbaren Rückstand.

Je 20 cm³ des bestrahlten und des nicht bestrahlten Alkohols der beiden Blindversuche wurden mit je 20 cm³ mit Phenolphthalein und 0.0625 n Barytlauge bis zur Rosafärbung versetztem Methylalkohol vermischt. Beim Zusatz des Alkohols der Blindversuche verstärkte sich die Färbung, bei dem des bestrahlten Alkohols trat sofort Entfärbung ein und bis zur Erreichung einer 5 Minuten bleibenden Rosafärbung wurden 1.2 cm³ obiger Barytlauge benötigt. Dies entspricht für die insgesamt bestrahlten 105 cm³ $3.9 \cdot 10^{-4}$ Grammäquivalenten oder pro Sekunde Bestrahlungszeit $m = 1.5 \cdot 10^{13}$ Äquivalenten entstandener Säure und, da $n = 4.2 \cdot 10^{13}$, findet man $\frac{m}{n} = 0.37$.

Bei der seinerzeitigen 2132stündigen Bestrahlung von 105 cm³ Äthylalkohol mit einem 68 mg Radiummetall enthaltenden Präparate

waren insgesamt $0.60 \cdot 10^{-4}$ Grammäquivalente Säure entstanden, also $m = 4.7 \cdot 10^{12}$ Äquivalente pro Sekunde und, da hier $n = 2.6 \cdot 10^{13}$ war, betrug $\frac{m}{n} = 0.18$, also nur halb so viel wie beim Isobutylalkohol.

Je 10 cm^3 Isobutylalkohol wurden mit je 3 cm^3 $n/40$ ammoniakalischer Silberlösung versetzt. Beim bestrahlten Alkohol trat sofort tiefe Schwarzfärbung ein, der Alkohol der beiden Blindversuche blieb zunächst unverändert und zeigte erst, nachdem er 24 Stunden vor Licht geschützt aufbewahrt worden war, Dunkel-färbung, und zwar der des Zimmerblindversuches, der, wie erwähnt, während der halbjährigen Versuchsdauer nicht vor Licht geschützt gewesen war, stärker. Nach weiterem 24stündigem Stehen im Dunkeln wurde filtriert, gewaschen, das Filter getrocknet und verascht und der Rückstand geglüht. Er betrug 0.0071 g (Silber) beim bestrahlten und 0.0014 g bzw. 0.0015 g beim Kammer- bzw. Zimmerblindversuch. Als Differenz zwischen den beiden ersten Rückständen ergibt sich 0.0057 g oder in den insgesamt bestrahlten 105 cm^3 0.060 g , entsprechend $2.2 \cdot 10^{13}$ Atomen Silber pro Sekunde Bestrahlungszeit. Nimmt man an, daß jede Aldehydmolekel eine Molekel Silberoxyd zu zwei Silberatomen reduziert, so wird

$$m = 1.1 \cdot 10^{13} \text{ und } \frac{m}{n} = 0.26.$$

Auch bei der Einwirkung der durchdringenden Radiumstrahlen auf Äthylalkohol war Aldehyd entstanden, aber in dem mit Glasstopfen verschlossenen Gefäß, wie sich aus der dort angebrachten Korrektur für das spezifische Gewicht ergibt, etwa dreimal weniger als in dem mit Gummistopfen verschlossenen, wo von 5 cm^3 Alkohol etwa 3 mg Silber abgeschieden worden waren, was für die durch 2304 Stunden mit obigem Präparate bestrahlten 100 cm^3 60 mg Silber ergibt oder $4.1 \cdot 10^{13}$ Atome pro Sekunde, so daß unter der gleichen Voraussetzung wie oben $\frac{m}{n} = 0.78$ ist. Indessen war, wie schon seinerzeit ausgeführt worden ist, dieser Versuch, da der Gummistopfen angegriffen worden war, nicht einwandfrei.

Da nun bei dem hier allein vergleichbaren Versuch, wo sich der Äthylalkohol in einem mit einem Glasstopfen verschlossenen Gefäß befunden hatte, dreimal weniger Silber entstanden war, so findet man mit Rücksicht auf die etwas kürzere Bestrahlungszeit von 2132 Stunden $1.5 \cdot 10^{13}$ Atome Silber pro Sekunde und $\frac{m}{n} = 0.28$, somit praktisch den gleichen Wert wie beim Isobutylalkohol.

Zur Prüfung auf Persäuren wurden je 10 cm^3 des bestrahlten und des nicht bestrahlten Isobutylalkohols mit je 5 cm^3 10%iger wässriger Jodkaliumlösung versetzt. Bei ersterem trat sofort Gelbfärbung ein, und es wurden nach 0·8 Stunden Stehen im Dunkeln bis zur Entfärbung $5·6\text{ cm}^3$ und nach weiteren 95 Stunden im Dunkeln weitere $2·8\text{ cm}^3$ 0·00414 norm. Thiosulfatlösung verbraucht. Der Alkohol des Kammerblindversuches war 0·9 Stunden nach dem Versetzen mit der Jodkaliumlösung noch vollkommen farblos und erst nach 96 Stunden (im Dunkeln) schwach gelb gefärbt, so daß er zur Entfärbung $0·05\text{ cm}^3$ obiger Thiosulfatlösung benötigte. Der Alkohol des Zimmerblindversuches erforderte 0·9 Stunden nach dem Jodkaliumzusatze $0·1\text{ cm}^3$ Thiosulfatlösung, nach weiteren 95 Stunden im Dunkeln war er farblos geblieben.

Nach dem Ansäuern mit je 5 cm^3 2 norm. Schwefelsäure war der Thiosulfatverbrauch beim Alkohol des Kammerblindversuches sogar größer als beim bestrahlten Alkohol, es lassen sich daher keine Schlüsse über die in der durchdringenden Radiumstrahlung entstandene Peroxydmenge ziehen, wohl aber aus obigem Titrationsergebnis vor dem Ansäuern über die gebildete Persäure: Als Differenz gegenüber dem Verbrauch beim Alkohol des Kammerblindversuches ergeben sich für die insgesamt bestrahlten 105 cm^3 Alkohol $0·00414$ norm. Thiosulfatlösung, entsprechend $1·8 \cdot 10^{-4}$ Grammolekeln einbasischer Persäure oder $7·2 \cdot 10^{12}$ Molekeln pro Sekunde, so daß $\frac{m}{n} = 0·17$ ist, d. h. etwa die Hälfte der überhaupt gefundenen Säure ist in Form von Persäure vorhanden.

Vom bestrahlten Alkohol wurden 51 g bis auf 9 g und von dem des Kammerblindversuches $37·5\text{ g}$ bis auf 6 g abdestilliert und die Destillate in je zwei Fraktionen zu 7 g und $34·4\text{ g}$ und zu 7 g und 24 g aufgefangen. Die Hauptfraktion des bestrahlten Alkohols zeigte $d_{\frac{25}{40}} = 0·79836$, die des nicht bestrahlten $d_{\frac{25}{40}} = 0·79831$. Die Dichten beider Mittelfraktionen waren somit kleiner als die der Gesamtmenge vor der Destillation, aber noch immer erheblich größer als die des ursprünglichen Alkohols vor der Bestrahlung. Der Unterschied in den Dichten der beiden Hauptfraktionen ist etwa viermal kleiner als der Unterschied zwischen den Dichten der nicht destillierten Alkohole und hat das verkehrte Vorzeichen; allerdings übersteigt er kaum mehr die Grenzen der Meßgenauigkeit.

Um zu sehen, in welcher Fraktion sich die Hauptmenge der Persäure befand, wurden je der gesamte Vorlauf und Rückstand im Fraktionierkolben und je 10 cm^3 der Hauptfraktion mit je 5 cm^3 zehnpromzentiger Jod-

kaliumlösung versetzt. Die beiden an sich schon schwach gelb gefärbten Rückstände wurden sofort dunkelgelb und verbrauchten nach halbstündigem Stehen im Dunkeln bis zur Erreichung der ursprünglichen Farbe beim bestrahlten Alkohol 7.1, beim nicht bestrahlten 2.3 cm^3 0.00414 norm. Thiosulfatlösung. Nach weiteren 68 Stunden war der Verbrauch im ersteren Fall um weitere 3.2 cm^3 gestiegen, während der nicht bestrahlte Alkohol seine ursprüngliche Farbe behalten hatte.

Der Verbrauch für den Vorlauf, bzw. die Hauptfraktion des bestrahlten Alkohols betrug nach 0.5 Stunden 2.6 bzw. 1.8 cm^3 , nach weiteren 68 Stunden noch weitere 1.3 bzw. 1.7 cm^3 . Der Vorlauf des nicht bestrahlten Alkohols war nach 0.5 Stunden ebenso wie nach 67 Stunden farblos, die Hauptfraktion erforderte nach 0.5 Stunden 0.7 cm^3 Thiosulfatlösung, nach weiteren 67 Stunden war sie farblos geblieben.

In beiden Fällen war also die Substanz, die aus neutralen Lösungen Jodion zu Jod oxydiert, im Rückstand vorhanden, zwischen Vorlauf und Hauptfraktion bestand zumal beim bestrahlten Alkohol kein wesentlicher Unterschied.

Der bestrahlte Alkohol zeigte innerhalb der Grenzen der Meßgenauigkeit das gleiche Leitvermögen wie der nicht bestrahlte.

2. Mit Zusatz von Benzol.

Es wurden 81 g einer Mischung aus 99.6 g ($= 124.8 \text{ cm}^3$ bei 25°) Isobutylalkohol und 108.8 g ($= 124.6 \text{ cm}^3$ bei 25°) Benzol durch 4583 Stunden bei 4 bis 10° bestrahlt. Der Isobutylalkohol war ein Teil der bei 106.0 bis 106.5° (i. D.) und 745 mm Druck erhaltenen Mittelfraktion ($d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 0.79815$) aus dem im vorigen Abschnitt erwähnten, über Kalk gekochten und dann mit 2½ % Kalzium destillierten Alkohol. Das Benzol wurde aus der bei 78.5 bis 78.8° (i. D.) und 745 mm übergegangenen Mittelfraktion von 308 g genommen, die durch Destillation von 442 g Kahlbaumschem Benzol mit 10 g geraspeltem Kalzium nach einem Vorlauf von 62 g erhalten worden war. Es zeigte $d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 0.87312$.

Wäre beim Vermischen mit Isobutylalkohol keine Volumänderung eingetreten, so hätte das erzeugte Gemisch $d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 0.83561$ gezeigt, tatsächlich aber wurde $d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 0.83335$ gefunden, so daß also beim Vermischen von gleichen Volumteilen Benzol und Isobutylalkohol — wohl infolge Verringerung der Assoziation des letzteren durch die Verdünnung — eine Volumvergrößerung um 0.3 % eintritt.

Die bestrahlte Lösung zeigte

$$d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 0.83361 \text{ und } 0.83362,$$

die des Kammerblindversuches 0·83312 und 0·83304, im Mittel 0·83308, die des Zimmerblindversuches 0·83300. Die bestrahlte Lösung hatte also nicht nur eine höhere Dichte als die nicht bestrahlten Lösungen, sondern auch als die ursprüngliche. Daß die Dichten der nicht bestrahlten Lösungen kleiner geworden waren, ist wohl auf eine — trotz scheinbarem gutem Schließen der eingeriebenen Stopfen — im Laufe der mehr als halbjährigen Versuchsdauer eingetretenen Verflüchtigung des flüchtigeren, aber spezifisch schwereren Benzols zurückzuführen. Die Dichtenzunahme der bestrahlten Lösung kann nur durch Einwirkung der Radiumstrahlen auf Benzol erklärt werden, denn man findet, wie oben gezeigt worden ist, bei der Bestrahlung des reinen Isobutylalkohols sogar eine Abnahme der Dichte gegenüber der des Blindversuches.

Auch bei der Bestrahlung von Toluol mit einem Präparate von ähnlicher Stärke, allerdings während einer fast viermal so langen Zeit (16.344 Stunden), hatte³ sich eine Erhöhung der Dichte von

$$d \frac{25^{\circ}}{4^{\circ}} = 0\cdot85954 \text{ auf } 0\cdot85994$$

ergeben, während die Dichte des nichtbestrahlten Toluols (Kammerblindversuch) nur von

$$d \frac{25^{\circ}}{4^{\circ}} = 0\cdot85954 \text{ auf } 0\cdot85958$$

gestiegen war.

Je 25 cm³ wurden auf dem Wasserbad abgedampft und sodann eine Stunde im Vakuumexsikkator belassen. Der Rückstand der bestrahlten Lösung betrug 0·0012 g, der der beiden Blindversuchslösungen 0·0001 und 0·0002 g. Daß die bestrahlte Lösung einen wägbaren Rückstand hinterließ, muß auf die Strahlenwirkung auf das Benzol zurückgeführt werden, denn der bestrahlte reine Isobutylalkohol hatte, wie oben erwähnt, unter den gleichen Umständen keinen wägbaren Rückstand hinterlassen. Auch bestrahltes Toluol hatte, wie seinerzeit gezeigt worden ist, einen Verdunstungsrückstand hinterlassen, und zwar — nach einer allerdings fast viermal so langen Bestrahlungszeit — von 0·14% gegenüber 0·003% bei dem betreffenden Blindversuche und 0·006% beim Isobutylalkohol-Benzolgemisch, entsprechend 0·011%, bezogen auf das Benzol allein. Der Rückstand war somit, selbst wenn man auf die gleiche Bestrahlungszeit reduziert, beim Toluol

³ Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIa) 128, 1919, S. 832; diese Mitt. Nr. 119.

etwa dreimal so groß wie beim Benzol, was ja auch vom chemischen Standpunkte begreiflich ist.

Bei 25° betrug das spezifische Leitvermögen der bestrahlten Lösung $1.69 \cdot 10^{-7}$ rez. Ohm, das der Lösung des Kammerblindversuches $1.37 \cdot 10^{-7}$. Der Unterschied übersteigt also nur wenig die Grenzen der Meßgenauigkeit.

20 cm³ der bestrahlten Lösung und je 10 cm³ der Lösungen der beiden Blindversuche wurden mit je 5 cm³ n/40 ammoniakalischer Silberlösung versetzt. Die erstere wurde sofort grau, die beiden anderen blieben zunächst unverändert. Nach 48 Stunden im Dunkeln zeigte die Lösung des Zimmerblindversuches schwache Graufärbung, die des Kammerblindversuches war farblos geblieben.

Sowohl die Mischung mit der bestrahlten als auch die vereinigten beiden Mischungen mit den nicht bestrahlten Lösungen wurden filtriert, das Filter verascht und geglüht und der Silberrückstand gewogen. Er betrug 0.0070 g bzw. 0.0010 g, die Differenz somit 0.0060 g für 20 cm³ und 0.029 g für die insgesamt bestrahlten 96 cm³. Daraus ergibt sich, daß pro Sekunde Bestrahlungszeit $m = 4.9 \cdot 10^{12}$ Aldehydmolekeln mehr als bei den Blindversuchen entstanden sind und da $n = 4.4 \cdot 10^{13}$, so ist $\frac{m}{n} = 0.11$, also weniger als halb so groß wie bei der Bestrahlung des reinen Isobutylalkohols, was verständlich ist, da ja in einem um etwa 9 % kleineren Reaktionsraum — ohne Rücksicht auf eine etwaige Änderung der Assoziation — weniger als halbmal so viele Isobutylalkoholmolekeln vorhanden waren und aus Benzol bei der Bestrahlung kaum ammoniakalische Silberlösung reduzierende Verbindungen entstehen konnten.

Je 20 cm³ der bestrahlten Lösung und der des Kammerblindversuches wurden mit je 20 cm³ mit Phenolphthalein und Barytlauge bis zur schwachen Rosafärbung versetztem Methylalkohol vermischt: Bei Zusatz der bestrahlten Lösung trat sofortige Entfärbung ein und der Verbrauch an 0.0625 norm. Barytlauge bis zur schwachen, nach 3 Minuten wieder verschwundenen Rötung betrug 0.95 cm³. Durch den Zusatz der nicht bestrahlten Lösung dagegen färbte sich der Methylalkohol deutlicher rot und verbrauchte 0.04 cm³ n/10 Salzsäure bis zur Entfärbung. Der Laugenverbrauch für die insgesamt bestrahlten 96 cm³ hätte somit 4.6 cm³ betragen, woraus sich $\frac{m}{n} = 0.24$ ergibt, also etwa zwei Drittel des bei der Bestrahlung

von reinem Isobutylalkohol gefundenen Wertes, während nach obigen Ausführungen nur etwa die Hälfte zu erwarten gewesen wäre. Dies spricht dafür, daß auch aus Benzol bei der Bestrahlung Säure entsteht.

Um wieder auf Bildung von Persäuren bzw. Peroxyden zu prüfen, wurden je 10 cm³ der bestrahlten Lösung und der Lösungen der beiden Blindversuche mit je 5 cm³ 10%iger Jodkaliumlösung versetzt. Im ersten Fall trat sofort Gelbfärbung ein und zur Entfärbung wurden nach 0·55 Stunden (im Dunkeln) 0·82 cm³, nach weiteren 70 Stunden (im Dunkeln) weitere 0·58 cm³, zusammen also 1·40 cm³ 0·0204 norm. Thiosulfatlösung verbraucht. Die Lösungen der beiden Blindversuche waren dagegen auch nach 70 Stunden noch farblos.

Nun wurden alle drei Lösungen und außerdem 15 cm³ einer wässrigen 4%igen Jodkaliumlösung mit je 5 cm³ einer 0·26 norm. Schwefelsäure versetzt. Nach 72 Stunden (im Dunkeln) betrug der Neuverbrauch bis zur Entfärbung bei der bestrahlten Lösung 2·35 cm³, bei der des Kammer- bzw. Zimmerblindversuches 0·55 cm³ bzw. 0·60 cm³, bei der reinen Jodkaliumlösung 0·42 cm³ 0·0204 norm. Thiosulfatlösung.

Für die insgesamt bestrahlten 96 cm³ ergibt sich vor dem Ansäuern ein Verbrauch von 13·4 cm³ Thiosulfatlösung, entsprechend 0·137 Millimolen einwertiger Persäure, so daß

$$m = 5 \cdot 0 \cdot 10^{12} \text{ und } \frac{m}{n} = 0 \cdot 11$$

gefunden werden. Es sind also sowohl von der Gesamtsäure als auch von der Persäure rund zwei Drittel so viel Äquivalente nach der Bestrahlung der 50volumprozentigen Lösung in Benzol vorhanden als nach der Bestrahlung von reinem Isobutylalkohol und in beiden Fällen etwas weniger als die Hälfte der gesamten Säuremenge als Persäure.

Für den Peroxydüberschuß der bestrahlten Lösung gegenüber der des Kammerblindversuches — gemessen durch den Mehrverbrauch an Thiosulfat 72 Stunden nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure und ausgedrückt in Sauerstoffatomen — findet man $\frac{m}{n} = 0 \cdot 15$, d. h. die Peroxydmenge wäre ungefähr äquivalent der Persäuremenge. Doch ist dieser Schluß sehr unsicher, da nach dem Ansäuern der Jodkaliumlösung äußerst schwankende Werte erhalten werden, die vielfach für die nicht bestrahlte Lösung höher als für die bestrahlte sind. Daß aber der Unterschied im Thiosulfatverbrauch nach dem Versetzen mit *neutraler* Jodkaliumlösung nicht etwa oder doch nur zum Teil auf den Mehrgehalt an freier, nicht als Persäure vorhandener Säure in der bestrahlten Lösung zurückzuführen ist, ergibt sich wie folgt: 8 cm³ der Lösung vom Kammerblindversuch wurden mit 0·25 cm³ n/10 HCl

versetzt, was dem Säuremehrgelalt in 8 cm^3 bestrahlter Lösung entspricht. Dann wurden diese 8 cm^3 und 8 cm^3 der letzteren mit je 3 cm^3 10%iger Jodkaliumlösung versetzt, wobei auch jetzt wieder nur die bestrahlte Lösung sofort gelb wurde. Nach 0.5 bzw. weiterem 168stündigem Aufbewahren im Dunkeln wurden von dieser 0.4 bzw. weitere 0.25 cm^3 , von der nicht bestrahlten Lösung 0 bzw. 0.20 cm^3 0.0202 norm. Thiosulfatlösung bis zur Entfärbung verbraucht. Für die insgesamt bestrahlten 96 cm^3 wäre der Gesamtverbrauch nach dieser Messung allerdings nur 7.8 cm^3 und die Differenz gegen den Verbrauch beim Blindversuch sogar nur 5.4 cm^3 , was die schlechte Reproduzierbarkeit dieser Messungen beweist.

Nach dem Ansäuern mit je 2.1 cm^3 0.26 norm. Schwefelsäure wurden nach 145 Stunden Stehen im Dunkeln für die bestrahlte Lösung nur 0.3 cm^3 , für die des Kammerblindversuches dagegen 1.4 cm^3 0.0204 norm. Thiosulfatlösung verbraucht, woraus sich im Widerspruch zum früheren Versuch ergeben würde, daß die Peroxydmenge in der bestrahlten Lösung vier- bis fünfmal kleiner als in der nicht bestrahlten wäre.

Wie man sieht, sind die bei den Bestrahlungen sowohl des reinen Isobutylalkohols als auch von dessen Mischung mit Benzol sich ergebenden $\frac{m}{n}$ durchwegs zwischen 0.1 und 1.

II. Die Einwirkung auf Benzylalkohol.

1. Ohne Zusätze.

Von der bei 202.6 bis 203.5° (i. D.) und 744 mm Druck übergegangenen Mittelfraktion von Benzylalkohol „Kahlbaum“⁴ wurden 105 g durch 4151 Stunden bei 10 bis 15° bestrahlt. Danach war die relative Dichte $d_{\frac{25^\circ}{4^\circ}}$ von 1.04160 auf 1.04249 gestiegen, beim Kammerblindversuch auf 1.04182 , bei einem Zimmerblindversuch im zerstreuten Tageslichte sogar auf 1.04277 , im Dunkeln dagegen selbst nach doppelt so langer Zeit mit 1.04151 praktisch unverändert geblieben.

Die Dichtenzunahme durch Bestrahlung ist demnach etwas kleiner als die durch — unter Berücksichtigung der Nächte — etwas mehr als halb so langes Stehen im zerstreuten Tageslicht bewirkte.

Das spezifische Leitvermögen bei 25° wird durch die Bestrahlung mehr als 150mal vergrößert, nämlich von $2.1 \cdot 10^{-7}$ rez. Ohm bei Kammerblindversuch auf $3.28 \cdot 10^{-5}$. Durch das zerstreute Tageslicht wird dagegen das Leitvermögen nur verdoppelt, da der Benzylalkohol des Zimmerblindversuches nur $4.3 \cdot 10^{-7}$ rez. Ohm zeigte.

⁴ Beim mehrstündigen Kochen über Kalk wird Benzylalkohol gelbstichig und verändert seinen Geruch; daher ist diese Art der Trocknung hier nicht zulässig.

Je 5 cm^3 des bestrahlten Benzylalkohols und jenes vom Kammerblindversuch in je 20 cm^3 kurz vorher neutralisiertem Methylalkohol gelöst, verbrauchten mit Phenolphthalein 1.75 cm^3 bzw. 0.08 cm^3 0.0625 norm. Barytlauge, entsprechend 33.4 cm^3 Differenz für die insgesamt bestrahlten 100 cm^3 , so daß pro Sekunde Bestrahlungszeit $m = 8.5 \cdot 10^{13}$ Molekeln einbasischer Säure mit bestrahlten Benzylalkohol mehr entstanden sind als im nichtbestrahlten und es wird, da $n = 5.0 \cdot 10^{13}$, $\frac{m}{n} = 1.7$, erreicht also einen auffallend hohen Wert, der die für die Säurebildung beim Äthyl- bzw. Isobutylalkohol gefundenen Werte mehr als neunmal bzw. fast fünfmal übertrifft. Immerhin bleibt $\frac{m}{n}$ selbst beim Benzylalkohol noch von der Größenordnung 1.

Weder der bestrahlte noch der nicht bestrahlte Benzylalkohol hinterließen nach Abdampfen von je 15 g auf dem Wasserbad in Kugelschalen und dreistündigem Aufbewahren der letzteren im Vakuumexsikkator wägbare Rückstände.

Der bestrahlte Benzylalkohol reduzierte ammoniakalische Silberlösung nur schwach, aber doch deutlich stärker als der nicht bestrahlte.

Auf Persäuren bzw. Peroxyde wurde leider erst geprüft, nachdem der bestrahlte und der nicht bestrahlte Benzylalkohol, ersterer in einem durch die Wirkung der Radiumstrahlen gebräunten, letzterer in einem farblosen Erlenmeyerkolben vier Monate lang im zerstreuten Tageslicht aufbewahrt worden waren: Je $1\frac{1}{2} \text{ cm}^3$ wurden mit je 5 cm^3 10%iger Jodkaliumlösung versetzt, beim bestrahlten Alkohol war die eingetretene Gelbfärbung weit schwächer als beim nicht bestrahlten, so daß er zur Entfärbung nur 0.12 cm^3 0.0042 norm. Thiosulfatlösung benötigte gegenüber 0.50 cm^3 beim nicht bestrahlten. 10 Minuten bzw. 48 Stunden (im Dunkeln) nach dem Versetzen mit je 1 cm^3 2 norm. Schwefelsäure wurden beim bestrahlten Alkohol weitere 0.75 bzw. 3.8 cm^3 , zusammen also $4.55 + 0.12 \text{ cm}^3$, beim nicht bestrahlten weitere 0.50 bzw. 3.4 cm^3 , zusammen also $3.9 + 0.5 \text{ cm}^3$ verbraucht. Die Persäuremenge war demnach im nichtbestrahlten Alkohol entschieden größer als im bestrahlten, was wohl darauf zurückzuführen ist, daß letzterer in einem gebräunten Gefäß während der 4 Monate im zerstreuten Tageslicht aufbewahrt worden war⁵. Die Peroxydmenge war beim bestrahlten Alkohol größer, der Gesamtverbrauch an Thiosulfat vor und nach dem Ansäuern ungefähr gleich groß wie beim nicht bestrahlten.

⁵ Allerdings war, wie im folgenden Abschnitt erwähnt wird, im bestrahlten Benzylalkohol-Benzol-Gemisch mehr Persäure enthalten als in dem nichtbestrahlten, durch etwa 6 Monate im zerstreuten Tageslicht aufbewahrten des Zimmerblindversuchs.

2. Mit Zusatz von Benzol.

Von einer aus 112 g des bei II, 1 verwendeten Benzylalkohols und 200 g des bei I, 2 verwendeten Benzols hergestellten Mischung, die $d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 0.92944^6$ zeigte, wurden 100 g durch 4297 Stunden bei 2 bis 10° bestrahlt. Danach wurde

$$d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 0.92964 \text{ und } 0.92965$$

gefunden, bei der Lösung des Kammerblindversuches 0.92945, 0.92948, 0.92945, im Mittel 0.92946, bei der des Zimmerblindversuches, die im zerstreuten Tageslicht aufbewahrt worden war, 0.93135 und 0.93141, im Mittel 0.93138. Die Dichte der bestrahlten, vor Licht geschützten Lösung hatte also zweifellos zugenommen, noch weit mehr aber die der nicht bestrahlten, vor Licht nicht geschützten Lösung, während die Dichte der nicht bestrahlten, vor Licht geschützten Lösung praktisch unverändert geblieben war. Qualitativ war also das Ergebnis das gleiche wie beim reinen Benzylalkohol, nur daß dort die Dichtenzunahme in der Radiumstrahlung viermal so groß, die im zerstreuten Tageslicht um ein Drittel kleiner gewesen war.

Je 17.7 g der bestrahlten Lösung und der nicht bestrahlten Lösungen vom Kammer- und vom Zimmerblindversuch wurden in Kugelschalen auf dem Wasserbad abgedampft; nach weiterem einstündigem Aufbewahren im Vakuumexsikkator bei 9 bis 10 mm Druck hinterließen sie 0.0015, 0.0009 und 0.0023 g. Es zeigte also die im zerstreuten Tageslicht aufbewahrte Mischung nicht nur die größte Dichtenzunahme, sondern hinterließ auch den schwersten und am dunkelsten gefärbten Rückstand.

Je 20 cm³ der bestrahlten und der nicht bestrahlten Lösungen vom Kammer- und Zimmerblindversuch verbrauchten nach dem Versetzen mit je 25 cm³ kurz vorher neutralisiertem Methylalkohol mit Phenolphthalein als Indikator bis zur 2 Minuten anhaltenden Rötung 3.80, 0.85 und 3.20 cm³ 0.0625 norm. Barytlauge. Die Differenz gegenüber dem Kammerblindversuch beträgt somit 2.95 cm³, entsprechend 15.7 cm³ für die insgesamt bestrahlten 107 cm³, daher ist $m = 3.8 \cdot 10^{13}$ und, da hier $n = 4.7 \cdot 10^{13}$, wird $\frac{m}{n} = 0.82$, also

⁶ Falls keine Volumänderung beim Vermischen einträte, würde sich

$$d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 0.9415$$

berechnen. Es findet somit beim Vermischen von Benzylalkohol mit dem doppelten Volumen Benzol — infolge des Rückganges der Assoziation des ersteren — eine Volumzunahme um etwa 1.3% statt.

wieder von der Größenordnung 1. Daß hier $\frac{m}{n}$ nur etwa halb so groß ist wie bei der Bestrahlung von reinem Benzylalkohol, erklärt sich daraus, daß dort im ungefähr gleichen Reaktionsraum etwa dreimal so viel Benzylalkoholmolekeln⁷ vorhanden waren wie hier.

Je 10 cm³ obiger Lösungen wurden mit je 5 cm³ einer 10%igen Jodkaliumlösung versetzt. Nach 0·5 bzw. insgesamt 94·5stündigem Aufbewahren im Dunkeln wurden bis zur Entfärbung an Kubikzentimetern 0·0040 norm. Thiosulfatlösung insgesamt verbraucht: 17·8 bzw. 29·4, 3·45 bzw. 5·45, 11·35 bzw. 13·70; 48 Stunden nach dem Ansäuern mit je 5 cm³ 2 norm. Schwefelsäure war der weitere Verbrauch: 6·9, 9·9, 7·8.

Es war also nur vor dem Ansäuern ein deutlicher Mehrverbrauch bei der bestrahlten Lösung zu beobachten, und zwar betrug er gegenüber der des Kammerblindversuches nach 94·5 Stunden 23·95 cm³, entsprechend 256 cm³ für die insgesamt bestrahlten 107 cm³. Daraus findet man $m = 2·0 \cdot 10^{13}$ Molekeln einwertiger Persäure und $\frac{m}{n} = 0·43$.

Ebenso wie beim Isobutylalkohol mit und ohne Benzolzusatz beträgt also auch hier die Zahl der Persäuremolekeln etwa die Hälfte der überhaupt in der Radiumstrahlung entstandenen Säuremolekeln.

Zusammenfassung.

Es werden die von etwa 1 mm Glas durchgelassenen Strahlen eines 0·11 g Radiummetall enthaltenden Präparates durch je etwa ein halbes Jahr auf je zirka 100 cm³ von 1. reinem Isobutylalkohol, 2. einer Lösung von letzterem im gleichen Volumen Benzol, 3. reinem Benzylalkohol, 4. einer Lösung von letzterem in Benzol einwirken gelassen.

Bezeichnet m die Zahl der Molekeln einbasischer Säure, die pro Sekunde Bestrahlungszeit in der bestrahlten Flüssigkeit mehr als in der nicht bestrahlten entstanden sind, so ist bei 1., 2., 3., 4. $m = 1·5 \cdot 10^{13}$, $1·1 \cdot 10^{13}$, $8·5 \cdot 10^{13}$, $3·8 \cdot 10^{13}$ und da n , die Zahl der Ionenpaare, die von dem in der Flüssigkeit absorbierten Anteil der β - und der γ -Strahlung pro Sekunde im Dampf dieser Flüssigkeit erzeugt worden wären, $4·2 \cdot 10^{13}$, $4·4 \cdot 10^{13}$, $5·0 \cdot 10^{13}$,

⁷ Wenn man von der oben erwähnten Änderung des Assoziationsgrades des Benzylalkohols beim Lösen in Benzol absieht.

$4 \cdot 7 \cdot 10^{13}$ beträgt, so wird $\frac{m}{n} = 0 \cdot 37, 0 \cdot 24, 1 \cdot 7, 0 \cdot 82$, wobei außer im reinen Benzylalkohol, wo die diesbezügliche Messung nicht rechtzeitig ausgeführt worden war, rund die Hälfte der entstandenen Säure Persäure war.

Auch die Zahl der pro Sekunde durch die Bestrahlung aus Isobutylalkohol beziehungsweise dessen Lösung in Benzol entstandenen Aldehydmolekeln (m') ist noch von der gleichen Größenordnung wie die der erzeugbaren Ionenpaare, da $\frac{m'}{n} = 0 \cdot 26$ beziehungsweise $0 \cdot 11$ gefunden wird. Dagegen zeigen sowohl reiner Benzylalkohol als auch dessen Lösung in Benzol nur ein geringfügiges Reduktionsvermögen gegen ammoniakalische Silberlösung.

Durch die Bestrahlung wird das spezifische Leitvermögen des Isobutylalkohols mit und ohne Benzol nur unbedeutend, das des Benzylalkohols dagegen auf mehr als den 150fachen Betrag erhöht.